

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ISMAEL RAMALHO DA COSTA SOARES

ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS HIDROMÓRFICOS AO
LONGO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU-PR

CURITIBA

2020

ISMAEL RAMALHO DA COSTA SOARES

ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS HIDROMÓRFICOS AO
LONGO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU-PR

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Eloana Janice Bonfleur

Coorientador: Prof^o. Dr. Vander de Freitas Melo

CURITIBA

2020

Soares, Ismael Ramalho da Costa
Elementos potencialmente tóxicos em solos hidromórficos ao longo da
bacia do Alto Iguaçu- PR. / Ismael Ramalho da Costa Soares. - Curitiba,
2020.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Setor
de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo.

Orientador: Eloana Janice Bonfleur.

Coorientador: Vander de Freitas Melo.

1. Poluentes ambientais - Toxicologia. 2. Solos hidromórficos - Bacia do
Alto Iguaçu (PR). 3. Solos - Teor de elementos. I. Bonfleur, Eloana Janice.
II. Melo, Vander de Freitas. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **ISMAEL RAMALHO DA COSTA SOARES** intitulada: **ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS HIDROMÓRFICOS AO LONGO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU-PR**, sob orientação da Profa. Dra. ELOANA JANICE BONFLEUR, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Maio de 2020.

Assinatura Eletrônica
29/05/2020 18:17:15.0
ELOANA JANICE BONFLEUR
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
29/05/2020 18:18:58.0
VANDER DE FREITAS MELO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
29/05/2020 18:20:37.0
ELOÁ MOURA ARAUJO
Avaliador Interno Pós-Doc (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
29/05/2020 18:16:58.0
SAMARA ALVES TESTONI
Avaliador Externo (CENTRO UNIVERSITÁRIO CAMPO REAL)

Rua dos Funcionários, 1540 - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 80035-050 - Tel: (41) 3350-5648 - E-mail: pgcisol@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 42409

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 42409

Aos meus pais, Abrahão Soares e Divanilde Soares que sempre investiram na minha educação, me apoiaram incondicionalmente e oraram todos os dias pelo meu sucesso nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu amigo e meu Pai, que durante todo esse período me ouviu, me aconselhou, me encorajou e me deu forças para enfrentar todas as dificuldades e superar todos os desafios, sem você Deus eu não conseguiria.

A minha família que me apoiou nesta caminhada, mesmo eu tendo que deixar a minha cidade natal e me aventurar em novos horizontes. A meu pai Abrahão Soares que sempre me trouxe a lembrança do bom amigo que ele é para mim. A minha mãe Divanilde Soares que é a minha intercessora e todos os dias ora por mim e sonhou junto comigo a realização do mestrado. Ao meu irmão Davi que sempre esteve ao meu lado e me fez sorrir e momentos difíceis. A minha avó Diva que me inspirou com suas várias histórias de superação.

A Ana Karla, minha companheira de vida e meu amor, que desde a graduação está ao meu lado e me apoia nos meus mais impossíveis sonhos, você segue comigo. Sem sua ajuda, sem dúvida chegar até aqui teria sido muito mais difícil. Obrigado por me ajudar tanto, ser paciente, amiga e por me acalmar quando eu acho que o desafio é muito grande, você sempre consegue ver o outro lado da situação e me ajuda a superar os desafios. Obrigado também por suas muitas vindas de Florianópolis para Curitiba, sei que foi difícil, mas vencemos essa fase juntos.

A minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Eloana Janice Bonfleur, pela recepção e oportunidade de participar da sua pesquisa, pela confiança depositada em mim e no meu trabalho e por acreditar no meu potencial mesmo em momentos difíceis. Sou muito grato por todo conhecimento repassado, inclusive em termos de crescimento pessoal.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Vander de Freitas Melo. A sua colaboração de foi de extrema importância. Obrigado pelas sugestões e apoio, com certeza ajudaram muito no desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos de apartamento Isaías Paiva, Edvaldo Cardoso e Stallone Soares, que por dois anos foram como minha família e juntos compartilhamos muitas boas histórias, alegrias e risadas. Vocês fizeram a caminhada ser mais leve e cheia de aprendizados.

Aos amigos que a pós-graduação proporcionou: Davi, Lenir, Daniela, Jéssica, Larissa, Yohanne, Ricardo e Matheus. Obrigado pelos churrascos e tardes de muita alegria.

A Maria Carvalho, que com a paciência de uma mãe esteve ao meu lado em todas as análises laboratoriais e foi essencial na realização deste trabalho. Muito obrigado por todo o carinho com que você ensina.

Aos meus amigos que estiveram presentes no laboratório de Química e Mineralogia: Mylena, Deise, Dione, Samara, Juliana, Danilo, Carla, Fabiana e Sarah. Com vocês eu compartilhei muitos cafés da tarde e sem dúvida muitas risadas e parcerias. Todos vocês me ajudaram a tornar todo o trabalho mais leve e divertido. Muito obrigado a todos.

Ao Programa de Pós-Graduação Ciência do Solo e Ambiente da Universidade Federal do Paraná por toda estrutura física e intelectual disponibilizada e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

“Muitas vezes ficamos aflitos, mas não somos derrotados. Algumas vezes ficamos em dúvida, mas nunca desesperados (...). Por isso nunca ficamos desanimados. Mesmo que o nosso corpo vá se gastando, o nosso espírito vai se renovando dia a dia. E essa pequena e passageira aflição que sofreremos vai nos trazer uma glória enorme e eterna, muito maior que o sofrimento. Porque nós não prestamos atenção nas coisas que se veem, mas nas que não se veem. Pois o que pode ser visto dura apenas um pouco, mas o que não pode ser visto dura para sempre”. (BÍBLIA, 2 Coríntios 4,8,16,18).

RESUMO

A bacia hidrográfica do Alto Iguaçu é um ponto de ocupação pelos setores industriais, urbano e agrícola, e, conseqüentemente, o principal receptor de poluentes que se concentram na água e podem ser alocados nas demais matrizes ambientais, como os solos hidromórficos presentes na área úmida que margeia a bacia. Sabe-se que estes solos possuem um período de alagamento devido à elevação do nível da água do rio nos períodos de alta pluviosidade, de modo que a dinâmica química dos elementos e seu comportamento no solo é alterado, uma vez que o ambiente alagado possui restrição de oxigênio, se caracterizando como um ambiente redutor. Esta particularidade ocasiona alterações nos atributos do solo, bem como na distribuição dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs) nas frações reativas de alocação destes poluentes. Neste ambiente, sob as condições mencionadas, os EPTs podem ser realocados em frações mais propensas a disponibilização ao ambiente, como solúvel e trocável, acarretando em maior potencial toxicológico ao solo. Diante disto, este trabalho objetivou caracterizar o solo da bacia do Alto Iguaçu, localizada no Estado do Paraná, quanto aos teores de As, Cr, Cu, Ni, Pb e V correlacionando-os com os atributos físicos e químicos, bem como avaliar, por meio da extração sequencial a distribuição destes nas diferentes superfícies reativas do solo durante o processo experimental de alagamento em laboratório. Para tal, foram amostrados oito pontos ao longo da bacia, e em cada ponto obteve-se duas amostras: ao lado do canal do rio (sedimento de margem) e a 30 m da margem (solo), nos anos de 2017 e 2018. Para fins de comparação, foram selecionados dois pontos como referência geológica localizados nas cidades de Almirante Tamandaré (Gnaiss/migmatito) e Quatro Barras (Formação Guabirotuba). Ambas localizadas no estado do Paraná. Para avaliar como o processo de alagamento interfere na distribuição destes elementos nas frações reativas (solúvel, trocável, orgânica, óxidos de ferro e alumínio amorfo, óxidos de alumínio e minerais 1:1 e residual) realizou-se duas extrações sequenciais, sendo a primeira antes da realização do experimento e a segunda após a incubação e saturação das amostras com água. A análise de Cluster demonstrou que os teores de EPTs não diferiram entre os sedimentos de margem e as amostras de solo. Entretanto, houve diferenciação temporal, sendo que os teores foram em média maiores no ano de 2018 em relação a 2017. Todavia, os teores observados se encontram abaixo do Resolução CONAMA nº 420/09, com exceção dos teores de Cu, que foram superiores ao valor de prevenção. Na primeira extração sequencial foi possível identificar que aproximadamente 91% dos EPTs estavam alocados na fração residual, e apesar da saturação total das amostras, onde o potencial redox alcançou valores próximos de -300 mV, a segunda extração não apresentou resultados significativamente diferentes, isto é, a fração residual seguiu sendo a principal fração de alocação de EPTs com média de 96%. Logo, nas condições estudadas, a saturação total das amostras não proporcionou alterações na distribuição dos EPTs nas frações reativas do solo.

Palavras-chave: Poluentes recalcitrantes. Ambiente anóxico. Extração sequencial. Planície aluvial.

ABSTRACT

The Alto Iguaçu hydrographic basin is a point of occupation by the industrial, urban and agricultural sectors, and, consequently, the main recipient of pollutants that are concentrated in water and can be allocated to other environmental matrices, such as hydromorphic soils present in the humid area that borders the basin. It is known that these soils have a period of flooding due to the elevation of the water level in the river during periods of high rainfall, so that the chemical dynamics of the elements and their behavior in the soil is altered, since the flooded environment has restrictions on oxygen, characterized as a reducing environment. This particularity causes changes in soil attributes, as well as in the distribution of potentially toxic elements (PTEs) in the reactive allocation fractions of these pollutants. In this environment, under the conditions mentioned, PTEs can be reallocated in fractions more likely to be made available to the environment, as soluble and exchangeable, resulting in greater toxicological potential for the soil. In view of this, this work aimed to characterize the soil of the Alto Iguaçu basin, located in the State of Paraná, regarding the contents of As, Cr, Cu, Ni, Pb and V correlating them with the physical and chemical attributes, as well as evaluating, by means of sequential extraction, their distribution on the different reactive surfaces of the soil during the experimental flooding process in the laboratory. For this, eight points were sampled along the basin, and at each point two samples were obtained: next to the river channel (margin sediment) and 30 m from the margin (soil), in the years 2017 and 2018. For comparison purposes, two points were selected as a geological reference located in the cities of Almirante Tamandaré (Gneiss / migmatite) and Quatro Barras (Guabirotuba Formation). Both located in the state of Paraná. To evaluate how the flooding process interferes with the distribution of these elements in the reactive fractions (soluble, exchangeable, organic, iron oxides and amorphous aluminum, aluminum oxides and minerals 1: 1 and residual), two sequential extractions were performed, the first being before the experiment and the second after incubation and saturation of the samples with water. The Cluster analysis demonstrated that the PTEs contents did not differ between margin sediments and soil samples. However, there was a temporal differentiation, and the levels were on average higher in 2018 compared to 2017. However, the levels observed are below CONAMA Resolution No. 420/09, with the exception of Cu levels, which were higher than prevention value. In the first sequential extraction, it was possible to identify that approximately 91% of the PTEs were allocated in the residual fraction, and despite the total saturation of the samples, where the redox potential reached values close to -300 mV, the second extraction did not present significantly different results, that is, the residual fraction continued to be the main fraction of PTEs allocation with an average of 96%. Therefore, under the conditions studied, the total saturation of the samples did not alter the distribution of PTEs in the reactive fractions of the soil.

Keywords: Recalcitrant pollutants. Anoxic environment. Sequential extraction. Flood plain.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localização da área de estudo.....	25
Figura 2: Difrátogramas das frações areia e silte das amostras de 2017.....	36
Figura 3: Difrátogramas da fração argila das amostras de 2017.....	37
Figura 4: Difrátogramas das frações areia e silte das amostras de 2018.....	38
Figura 5: Difrátogramas da fração argila das amostras de 2018.....	39
Figura 6: Dendograma de agrupamento hierárquico dos pontos analisados.	44
Figura 7: ACP dos pontos amostrados em 2017 e 2018.....	45
Figura 8: Mapa de localização dos pontos de amostragem	62
Figura 9: Experimento de incubação do solo	64
Figura 10: Teores relativos das frações antes do experimento	68
Figura 11: Teores relativos antes do experimento e sem a fração residual	69
Figura 12: Medições do potencial redox ao longo da realização do experimento	71
Figura 13: Teores relativos das frações após o experimento	73
Figura 14: Teores relativos após o experimento e sem a fração residual	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nomenclatura dos pontos amostrados	26
Tabela 2: Atributos químicos e físicos do solo no ano de 2017.....	31
Tabela 3: Atributos químicos e físicos do solo no ano de 2018.....	32
Tabela 4: Correlação dos elementos potencialmente tóxicos em 2017	47
Tabela 5: Correlação dos elementos potencialmente tóxicos em 2018	48
Tabela 6: Caracterização das amostras M1 e M2	63
Tabela 7: Teores obtidos antes do experimento ⁽¹⁾	67
Tabela 8: Teores obtidos após o experimento ⁽²⁾	72

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL.....	16
2 CAPÍTULO I: QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SEDIMENTOS DE MARGEM E SOLO AO LONGO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU NA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA	20
2.1 RESUMO.....	20
2.2 ABSTRACT	21
2.3 INTRODUÇÃO	22
2.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	25
2.4.1 Área de estudo e amostragem	25
2.4.2 Caracterização das amostras.....	27
2.4.3 Análise Granulométrica e remoção da matéria orgânica.....	27
2.4.4 Análise mineralógica	28
2.4.5 Teores pseudo-totais.....	28
2.4.6 Métodos estatísticos.....	28
2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
2.6 CONCLUSÕES	48
2.7 REFERÊNCIAS.....	49
3 CAPÍTULO II: DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS NAS FRAÇÕES REATIVAS DO SOLO ANTES E APÓS SATURAÇÃO DE ÁGUA EM LABORATÓRIO	57
3.1 RESUMO.....	57
3.2 ABSTRACT	58
3.3 INTRODUÇÃO	59
3.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	61
3.4.1 Área de amostragem e caracterização das amostras	61
3.4.1 Experimento em laboratório	63
3.4.2 Extração Sequencial.....	65
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
3.6 CONCLUSÕES	75
3.7 REFERÊNCIAS.....	75
4 CONCLUSÃO GERAL.....	79
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
6 REFERÊNCIAS (GERAL).....	81

1 INTRODUÇÃO GERAL

O desenvolvimento das cidades promove o crescimento e o aperfeiçoamento de serviços e produtos, de modo que as indústrias e atividades agrícolas desempenham um papel crucial na modificação da cadeia produtiva e na percepção da natureza como um bem de valor econômico e social. No entanto, este processo tem intensificado alterações nos compartimentos ambientais como água, solo e atmosfera, através da introdução de elementos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, como os elementos potencialmente tóxicos (ARAÚJO; PINTO FILHO, 2010).

No solo, os EPTs podem ter origem pedogênica quando o material parental formador do solo possui teores de elementos traços que ao longo dos processos pedogenéticos são manifestados nos horizontes e nas partículas de solo. Assim como, os EPTs podem ser depositados no solo através de atividades humanas, configurando-se como origem antropogênica. O comportamento dos EPTs no solo, bem como sua biodisponibilidade está diretamente relacionado a sua origem (KABATA-PENDIAS, 2010). Pesquisas tem demonstrado que EPTs de origem antropogênica possuem maior capacidade de estarem fitodisponíveis no ambiente, em relação aos de origem pedogênica, e com isto, o potencial de entrada da cadeia alimentar é maior, bem como sua mobilidade, mesmo quando há solos sob as mesmas condições ambientais, porém de origens diferentes (BEYGI; JALALI, 2019; DENG et al., 2020; VAROL et al., 2020).

A relação entre a entrada e saída de EPTs no solo demonstra que a concentração tem aumentado em escala global devido o avanço de atividades industriais e agrícolas. E se intensificado, regionalmente, em áreas com grandes ocupações de fábricas, veículos automotores, assentamentos e resíduos sólidos (KABATA-PENDIAS, 2010). Entretanto, existem solos com elevados valores naturais ou de background de EPTs, neste caso estes são derivados de rochas ultramáficas, isto é, rochas que possuem em sua composição elevador teor de minerais máficos, também conhecidos como ferromagnesianos que possuem como características de baixas concentrações de sílica e alumínio, porém, elevado teor de magnésio e alguns elementos traços como cromo, níquel e cobalto (VIDAL-TORRADO et al., 2006). No Brasil, solos com estas características ocorrem no Estado de Goiás na região denominada de Niquelândia, rico em níquel e cromo, assim como no Amapá, no

complexo máfico-ultramáfico Bacuri, que possui elevados teores de cromo, níquel, cobre e ferro. (GARNIER et al., 2006; PIMENTEL; SPIER; FERREIRA FILHO, 2002).

No solo, os EPTs podem ser encontrados em diferentes configurações químicas. Na forma solúvel, o metal assume a forma iônica livre ou complexado aos ânions inorgânicos (como fosfato e sulfato) ou ligantes orgânicos (complexados a compostos da fração matéria orgânica e à substâncias industriais, por exemplo). A forma iônica representa maior mobilidade, e está presente na solução do solo em baixas concentrações, sendo sensível a alterações do meio, como o pH (CHIBUIKE; OBIORA, 2014).

Uma vez presentes na solução do solo, os EPTs podem ser facilmente lixiviados e carregados para corpos hídricos, podendo estar disponíveis para absorção pelas plantas, particularmente devido à semelhança com micronutrientes essenciais, como o zinco (Zn) (SARWAR et al., 2015). Quando presente no vegetal, os EPTs podem interferir na fotossíntese e nos teores de clorofila causando a redução na taxa de crescimento e estresse hídrico (SAIFULLAH et al., 2014).

Estes elementos também podem ser encontrados no solo na forma trocável, retidos na fração coloidal via ligações eletrostáticas com as cargas do solo, podendo ser permanente (minerais 2:1) ou variável de acordo com o pH (caulinita, óxidos e material orgânico) (NELSON; CRISTINA; LÃ, 2009). Estas ligações são de esfera externa, portanto, são fracas e de baixa energia (SPOSITO, 2008). Ainda, o metal pode ser adsorvido especificamente, sob uma alta energia de retenção aos diferentes grupamentos funcionais da hidroxila presente na caulinita, material orgânico e óxidos de Al, Fe e Mn, com ligações covalentes e formando complexo de esfera interna, com elevada estabilidade (UDDIN, 2017).

Os grupos funcionais da matéria orgânica do solo (ex.: carboxílicos, fenólicos, alcoólicos etc) também podem adsorver EPTs, os quais serão adsorvidos na forma de quelatos, em resíduos do metabolismo microbiano ou imobilizado por complexos celulares do material orgânico em decomposição, atribuindo baixa solubilidade (WEN et al., 2018). Outra forma de ocorrência é por meio da formação de complexos de baixa solubilidade com carbonatos, sulfetos, fosfatos ou hidróxidos, formando precipitados (NELSON; CRISTINA; LÃ, 2009; UDDIN, 2017).

Logo, o comportamento químico que os EPTs apresentam no solo depende dos atributos químicos, físicos, mineralógicos, e também das condições particulares de cada solo (SPOSITO, 2008). Em solos sob condição de alagamento, como os solos

de várzea e hidromórficos, a sazonalidade da precipitação pluvial provoca o aumento do nível das águas que inundam as margens e causam alterações nos atributos do solo (SILVA, 2015). Estas alterações promovem o aumento do pH e a redução do potencial redox (Eh), de modo que a taxa de difusão de oxigênio é reduzida ao ponto de que os microrganismos anaeróbios tenham que utilizar outros compostos como receptores de elétrons, resultando em menor decomposição da matéria orgânica com consequente acúmulo nestes ambientes (LEWIS; BROWN; JIMENEZ, 2014; SOUSA; VAHL; OTERO, 2009).

A descarga de efluentes com elevados teores de EPTs em corpos hídricos propicia a retenção destes elementos em solos de várzea e áreas úmidas, devido à superfície eletricamente carregada das argilas e aos grupos funcionais da matéria orgânica (BHATTACHARYA et al., 2015).

De acordo com o trabalho de Araújo (2018), realizado em solos de manguezais de Pernambuco, os EPTs de maior ocorrência nestes ambientes são: Cr, Cu, Hg, Pb e Zn. A partir disto, entende-se que as diferentes atividades antrópicas exercidas ao longo da bacia hidrográfica podem gerar impactos ao rio principal e ao solo adjacente a essas áreas (SOUZA; GASTALDINI, 2014).

Avaliar os teores totais dos EPTs não constitui uma informação completa sobre sua real ação no solo, uma vez que as propriedades químicas, físicas e toxicológicas de um elemento dependem da sua especiação química e da fração em que está alocado no solo (LADEIRA et al., 2014). Logo, em solos originados de ambientes anóxicos, alguns EPTs podem ser encontrados em diferentes formas e frações reativas.

Neste sentido, quantificar a proporção dos EPTs associados às diferentes frações do solo (solúvel, trocável, associado à matéria orgânica e aos minerais, precipitado e residual) via extrações químicas sequenciais, constitui uma importante análise no processo de remediação ambiental. Identificar o potencial de toxicidade, mobilidade e reatividade dos EPTs permite, portanto, avaliar a magnitude dos impactos causados por estes elementos no sistema (LADEIRA et al., 2014; L. F. M. SILVA, 2012).

Dessa forma, compreender a dinâmica química dos EPTs em solos hidromórficos, sujeitos a alagamentos temporários ou permanentes, é fundamental para a aplicação de alternativas na cadeia de produção industrial e agrícola, bem como para remediação de solos contaminados. Adicionalmente, identificar as áreas

com maiores concentrações de EPTs é um instrumento de gestão pública ambiental, uma vez que as políticas de mitigação devem ser voltadas para as áreas de maior vulnerabilidade, de modo a garantir o planejamento de ações futuras pela investigação de passivos ambientais, bem como monitoramento da qualidade do solo, avaliação de risco à saúde humana e, se necessário, remediação do solo direcionada à sustentabilidade local.

As atividades industriais e agrícolas que ocorrem ao longo da bacia do Alto Iguaçu têm ocasionado a diminuição da qualidade da água e aumento na vulnerabilidade dos recursos naturais da região (KNAPIK, 2009). Contudo, as informações acerca dos impactos causados ao solo adjacente desta bacia hidrográfica são escassas e requerem maior atenção. Neste contexto, os objetivos deste trabalho foram: (i) Quantificar os teores de arsênio (As), cobre (Cu), níquel (Ni), cromo (Cr), chumbo (Pb) e vanádio (V) presentes no solo e sedimento da bacia do Alto Iguaçu, associando-os à dinâmica temporal e à interferência da elevação do nível de água durante o período chuvoso; (ii) correlacionar os teores elementares com os atributos físicos, químicos e mineralógicos e; (iii) avaliar a distribuição dos EPTs nas frações reativas do solo antes e após o alagamento simulado em laboratório.

2 CAPÍTULO I: QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SEDIMENTOS DE MARGEM E SOLO AO LONGO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU NA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA

2.1 RESUMO

Áreas úmidas são ambientes ecologicamente frágeis, marcados por solos hidromórficos, ou seja, solos que se encontram sob um estado de alagamento permanente ou periódico ao longo do ano. Nesta condição está o solo presente nas margens da bacia do Alto Iguaçu, onde se encontra uma área intensamente ocupada pelo uso urbano e industrial. Desse modo, o lançamento de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) neste ambiente pode representar risco potencial à saúde humana, uma vez que a condição de alagamento ocasiona em um ambiente redutor favorável para deslocamento de EPTs entre as frações reativas do solo como disponível e trocável. Além disso, estudos de monitoramento ambiental realizados na água do rio Iguaçu identificaram EPTs, todavia, pouco se sabe sobre a presença destes elementos no solo da bacia. Logo, o objetivo deste trabalho foi quantificar os EPTs em sedimentos de margem e solo ao longo da bacia do Alto Iguaçu (Paraná), e associar os teores destes elementos às suas características químicas, físicas e mineralógicas. Nos anos de 2017 e 2018, coletou-se amostras de solo na profundidade de 0-10 cm, em 8 (oito) pontos ao longo da bacia, além de 2 (dois) pontos coletados em Almirante Tamandaré e Quatro Barras (Paraná), que serviram como referência geológica. A coleta de sedimento de margem e de solo localizado a 30 metros de distância do canal do rio Iguaçu, visou diferenciar o ambiente permanentemente saturado (sedimento de margem) do ambiente periodicamente saturado (solo). Caracterizou-se os atributos físicos, químicos e mineralógicos das amostras, bem como obteve-se os teores pseudo-totais dos EPTs (As, Ni, Cr, V, Pb e Cu), via digestão ácida (método EPA 3051). Os resultados não revelaram diferenças significativas entre os ambientes permanentemente e periodicamente inundados. Todavia, o dendograma de Cluster separou temporalmente as amostras, conforme os anos de coleta (2017 e 2018). O pH apresentou-se medianamente ácido com valores médios de 5,41 para sedimento e 5,76 para solo em 2017, e valores médios de 5,92 para sedimento e 5,59 para solo em 2018, diferenciando-se de outros trabalhos realizados em solos sob condição de alagamento que apresentarem valores superiores. Independente do período avaliado, o teor de argila representou aproximadamente um terço da composição granulométrica total. Os teores de EPTs apresentaram-se inferiores ao valor de prevenção (VP) estipulado pela Resolução CONAMA nº 420/09, à exceção do Cu que registrou valor superior ao VP. Na análise de componentes principais (ACP), verificou-se estreita correlação entre os teores de Mn, Ni e As, assim como entre Cr, V e Pb, a qual pode ser justificada por uma mesma fonte de liberação destes metais, possivelmente oriunda de processos industriais que ocorrem ao longo da bacia. Não observou-se correlação do Cu com os demais EPTs, mas sim com os atributos químicos dos solos, como macronutrientes.

Palavras-chave: Áreas úmidas. Solo hidromórfico. Alto Iguaçu. Metais potencialmente tóxicos.

2.2 ABSTRACT

Wet areas are ecologically sensitive fragile environments, marked by hydromorphic soils, that is, soils that are under a state of permanent or periodic flooding throughout the year. In this condition is the soil present on the margins of the Alto Iguaçu basin, where an area is intensely occupied by urban and industrial use. Thus, the release of potentially toxic elements (PETs) in this environment can represent a potential risk to human health, since the flooding condition causes a favorable reducing environment for displacement of PETs between the reactive fractions of the soil as available and exchangeable. In addition, environmental monitoring studies conducted in the water of the Iguaçu River have identified PETs, however, little is known about the presence of these elements in the basin's soil. Therefore, the objective of this work was to quantify the PETs in margin and soil sediments along the Alto Iguaçu basin (Paraná), and to associate the contents of these elements with their chemical, physical and mineralogical characteristics. In the years 2017 and 2018, soil samples were collected at a depth of 0-10 cm, at 8 (eight) points along the basin, in addition to 2 (two) points collected at Almirante Tamandaré and Quatro Barras (Paraná), that served as a geological reference. The collection of margin sediment and soil located 30 meters away from the Iguaçu River channel, aimed to differentiate the permanently saturated environment (margin sediment) from the periodically saturated environment (soil). The physical, chemical and mineralogical attributes of the samples were characterized, as well as the pseudo-total contents of PETs (As, Ni, Cr, V, Pb and Cu) were obtained, via acid digestion (method EPA 3051). The results did not reveal significant differences between the permanently and periodically flooded environments. However, the Cluster dendrogram separated the samples temporally, according to the collection years (2017 and 2018). The pH was moderately acidic with average values of 5.41 for sediment and 5.76 for soil in 2017, and average values of 5.92 for sediment and 5.59 for soil in 2018, different from other works carried out in soils under flooding conditions that present higher values. Regardless of the period evaluated, the clay content represented approximately one third of the total granulometric composition. PETs contents were lower than the prevention value (VP) stipulated by CONAMA Resolution No. 420/09, with the exception of Cu, which registered a value higher than VP. In the principal component analysis (ACP), a close correlation was found between the levels of Mn, Ni and As, as well as between Cr, V and Pb, which can be justified by the same source of release of these metals, possibly originating from industrial processes that occur along the basin. There was no correlation between Cu and other PETs, but with the chemical attributes of soils, such as macronutrients.

Keywords: Wetlands. Wet areas. Hydromorphic soil. Alto Iguaçu. Potentially toxic metals.

2.3 INTRODUÇÃO

A qualidade ambiental dos recursos naturais é um tema constantemente debatido por diversas esferas, as quais visam processos de produção mais eficientes e sustentáveis. A manutenção da qualidade dos serviços ecológicos constitui um dos pilares fundamentais, juntamente com a responsabilidade social e econômica, as quais compõem o conceito de sustentabilidade (PURVIS; MAO; ROBINSON, 2019). Compreender os fatores que afetam o equilíbrio dos recursos naturais se faz necessário, uma vez que as matrizes ambientais como solo, água e ar são os principais receptores de contaminação das mais variadas fontes e composições químicas (BEESLEY et al., 2011).

Dentre inúmeros contaminantes existentes, os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) são originados a partir de inúmeras fontes (industriais, agrícolas etc), apresentam elevada toxicidade, não são biodegradáveis, são passíveis de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar, e podem ser encontrados na água superficial e subterrânea, e no solo (MARRUGO-NEGRETE; PINEDO-HERNÁNDEZ; DÍEZ, 2015). Especificamente nos solos, os EPTs são proveniente de processos naturais de intemperismo, do material de origem do solo e de atividades antrópicas (RAVISANKAR et al., 2015).

Neste contexto ecológico, o solo possui interação direta com a água e o ar, uma vez que uma das suas funções é atuar como filtro geoquímico natural para a água subterrânea e essencial para o ciclo hidrológico, além de possuir em sua composição gases que interagem com a atmosfera realizando trocas gasosas (BANWART et al., 2019). Ambientes naturais, como áreas úmidas ou *wetlands*, possuem solos em condição de alagamento, e apresentam elevada capacidade de reter elementos potencialmente tóxicos (EPTs) em função dos teores naturalmente elevados de material orgânico encontrados nestes solos. A alta retenção de EPTs nestes ambientes pode ser considerada um indicador de contaminação antrópica, tal como ocorre em solos e sedimentos de bacias hidrográficas (WEN et al., 2018).

A bacia do Alto Iguaçu é composta por outras 30 sub bacias e possui grande concentração populacional e intensa atividade industrial, uma vez que seus afluentes, como os rios Belém, Barigui, Atuba, Iraí, entre outros, estão inseridos na região metropolitana de Curitiba (RMC) e recebem altas cargas de efluentes domésticos e

industriais, além de lançamentos pontuais (KNAPIK et al., 2008). Apesar disto, 78% da demanda hídrica do Alto Iguaçu é destinada ao abastecimento público (SEMA, 2010). Considerando a importância da bacia do Alto Iguaçu, é primordial avaliar os teores de EPTs nos solos da bacia, os quais podem ser oriundos de atividades antrópicas, e representar uma fonte potencial de risco à saúde humana e ambiental. Neste contexto emergente, destaca-se a ausência de informações técnicas sobre as características dos solos da bacia do Alto Iguaçu, bem como de dados relativos aos impactos que esta matriz ambiental está sujeita.

Naturalmente, os solos sofrem modificações que os distinguem quanto aos seus atributos, uma vez que dentro do processo de formação, a gênese e morfologia são condicionadas pelas variáveis ambientais sob quais o solo está inserido (SIEFERT, 2012). Desta forma, existe uma estreita relação entre a formação pedológica e os processos hidrológicos responsáveis pelas principais feições dos aspectos hidromórficos em solos. A saturação hídrica é característica fundamental de solos hidromórficos, sendo favorecida conforme o posicionamento do solo na paisagem, como planícies de inundação e sopés de encostas, onde a formação de solos hidromórficos é favorecida (TINER, 2017).

O ambiente natural que contempla solos hidromórficos é conhecido como áreas úmidas ou *wetlands*. Estes ambientes são de extrema importância ecológica, abrangem grande diversidade de fauna e flora, são capazes de atuarem como reservatório hídrico e com isto evitar inundações, e apresentam estoques expressivos de carbono devido à lenta mineralização da matéria orgânica (JUNK et al., 2014).

As considerações referentes à delimitação de áreas úmidas baseadas em aspectos morfológicos e pedológicos corrobora com as proposições discutidas em 1971 na Convenção sobre zonas úmidas de importância internacional na cidade de Ramsar, no Irã. A convenção de Ramsar teve como principal pauta a definição das áreas úmidas a partir de aspectos ecológicos, pedológicos, hidrológicos a fim de que os *habitats* de aves aquáticas fossem respeitados (GOMES; MAGALHÃES JUNIOR, 2017). O Brasil optou pela ratificação da convenção no ano de 1996 por meio do Decreto nº 1.905 (Brasil, 1996). E em âmbito regional, sobre a regulamentações de áreas úmidas, o Estado do Paraná promulgou a Resolução Conjunta IBAMA/SEMA/IAP nº 005/2008 que estabelece critérios para delimitação de áreas úmidas, entornos de proteção, normas específicas para licenciamento ambiental e atividades permissíveis de atuarem nas áreas úmidas (PARANÁ, 2008).

Com isto, tem-se a partir da resolução a proteção de áreas que são presentes dentro da bacia hidrográfica, ou seja, solos hidromórficos e áreas úmidas como objetos de preservação ambiental devido aos serviços ecológicos, de estabilidade ambiental e de biodiversidade, bem como aos aspectos específicos aos solos que possuem elevada capacidade de retenção de material orgânico e adsorção de íons, e atuam como reguladores hídricos (SIEFERT, 2012). Os diferentes usos do solo exercidos na bacia hidrográfica, dentre eles atividades agrícolas e industriais, produzem efluentes abundantes em EPTs com alto potencial de toxicidade (UDDIN, 2017). Uma vez na água, os EPTs podem ser adsorvidos nos sedimentos, compostos constituídos por uma fração mineral e por matéria orgânica em diferentes estágios de decomposição (KUCUKSEZGIN et al., 2006).

Devido às cargas negativas em sua estrutura, os sedimentos podem adsorver EPTs e se tornarem reservatório de contaminantes e por meio da regulação do regime hídrico, o solo pode receber cargas de sedimentos e ser diretamente afetado. Muitos pesquisadores têm desenvolvido trabalhos com o intuito de identificar se a origem dos metais em bacias hidrográficas é antropogênica ou geogênica, para tanto, valores de *background* são utilizados a fim de calcular indicadores como fator de enriquecimento e de contaminação, e índice de geoacumulação (BURUAEM et al., 2012; LI et al., 2018; RAVISANKAR et al., 2015).

Ao estudarem a concentração de EPTs em sedimentos do rio Maba, no sul da China, Liao et al, (2017) concluíram que o processo de migração de metais em sedimentos é afetado pelas condições hidráulicas e por atributos químicos e físicos como teor de carbono e argila. Os autores também relacionaram as concentrações de Cr e Ni ao intemperismo geológico, enquanto os teores de As, Cu, Mn e Pb foram associados a atividades antrópicas.

Na bacia hidrográfica do Alto Iguaçu, Paraná, ainda não foram relatadas pesquisas que identifiquem as concentrações de EPTs no solo e sedimento ou que determinem valores de referência para a região. Em pesquisa desenvolvida no rio Barigui, Froehner e Martins (2008) encontraram indícios de poluição doméstica e industrial, com elevados valores de P e N, além de concentrações de Zn, Pb, Cr e Ni em áreas próximas às indústrias. Tais informações demonstram a importância do estudo acerca da bacia, pois a caracterização da área e dos solos adjacentes pode auxiliar na mitigação do risco ambiental e à saúde humana, principalmente da população alocada em regiões próximas à bacia.

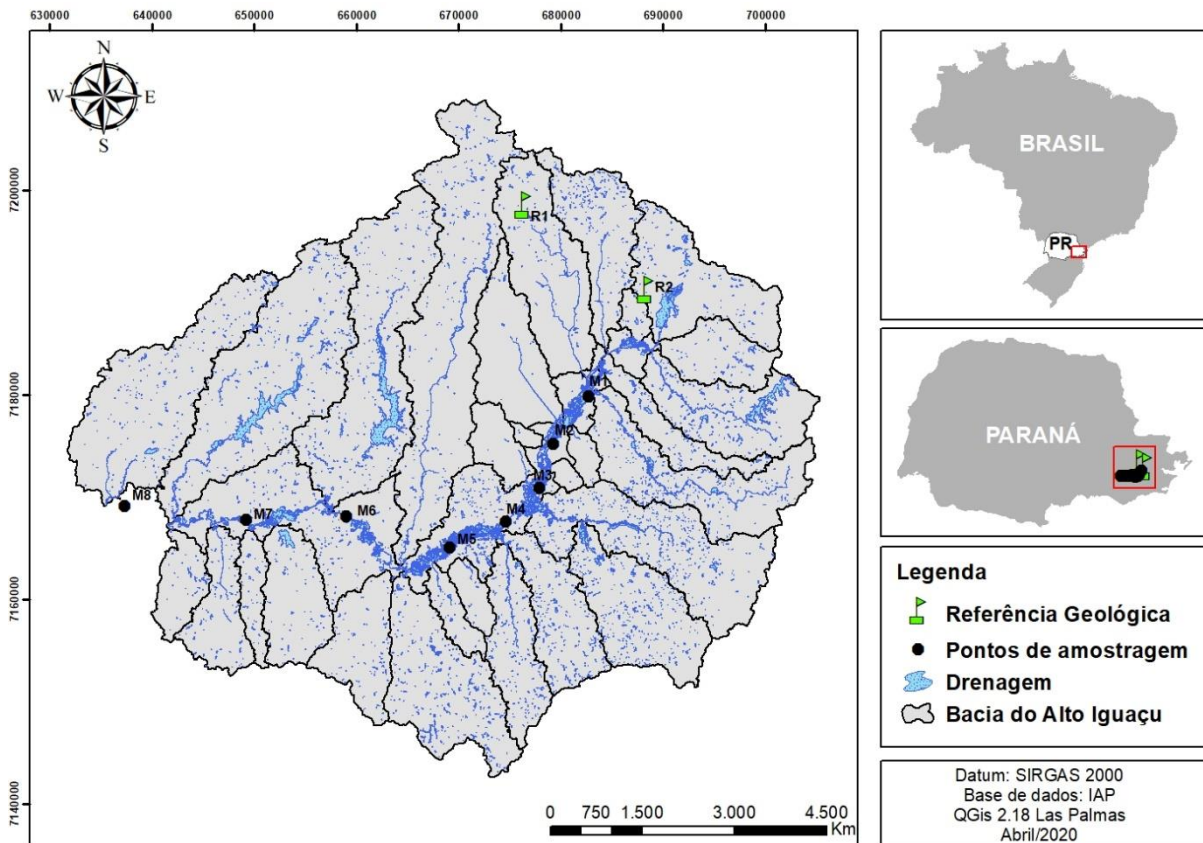
Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo quantificar os teores de cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V), arsênio (As) e cobre (Cu) no sedimento de margem e no solo às margens do rio Iguaçu na região de Curitiba, nos anos de 2017 e 2018, correlacionando estes teores aos atributos químicos e físicos e, à condição de saturação de água permanente (sedimento de margem) e periódica (solo a 30 metros da margem).

2.4 MATERIAL E MÉTODOS

2.4.1 Área de estudo e amostragem

A área de estudo (Figura 1) está localizada na bacia hidrográfica do Alto Iguaçu, localizada no Estado do Paraná, Sul do Brasil. O padrão climático da região é definido como Cfb, clima temperado úmido segundo a classificação de Köppen (IAPAR, 2019). A umidade média relativa do ar concentra-se em torno de 80% e o período considerado de baixa pluviosidade compreende os meses de junho a agosto, e o período de alta pluviosidade abrange os meses de dezembro a fevereiro (CAVIGLIONE et al., 2000).

Figura 1: Mapa de localização da área de estudo



FONTE: O autor (2018).

Foi selecionado um transecto composto por oito pontos (Figura 1) entre as cidades de Curitiba, São José dos Pinhais, Fazenda Rio Grande, Araucária e Balsa Nova, pertencentes à Região Metropolitana de Curitiba (RMC). Além disso, foram selecionados dois pontos afim de serem utilizados como referência geológica localizados nas cidades de Almirante Tamandaré (Gnaiss/Migmatito) e Pinhais (Formação Guabirotuba), que foram utilizados para quantificar os teores naturais de EPTs provenientes do material de origem. As coletas foram feitas em 2017 e 2018, no mês de agosto, por ser o mês de menor pluviosidade (CAVIGLIONE et al., 2000)

Em cada ponto amostral foram coletadas duas amostras simples na profundidade 0 a 10 cm, sendo uma amostra do sedimento de margem e outra do solo a 30 metros de distância do rio. As amostras foram armazenadas em bandejas plásticas para facilitar o processo de secagem ao ar e, quando secas, foram tamizadas e peneiradas em malha de 2 mm para obtenção da fração terra fina seca ao ar (TFSA). Ressalta-se que nos pontos coletados as amostras de referências foram coletadas apenas amostras de solo.

Tabela 1: Nomenclatura dos pontos amostrados

Pontos Amostrais*	Latitude	Longitude	Cidade
M1S/M1M	25°29'3"S	49°11'24"W	Curitiba
M2S/M2M	25°31'47"S	49°13'0"W	Curitiba
M3S/M3M	25°34'8"S	49°13'45"W	São José dos Pinhais
M4S/M4M	25°35'57"S	49°15'41"W	São José dos Pinhais
M5S/M5M	25°37'22"S	49°18'56"W	Fazenda Rio Grande
M6S/M6M	25°35'45"S	49°24'59"W	Araucária
M7S/M7M	25°36'3"S	49°30'51"W	Guajuvira
M8S/M8M	25°35'21"S	49°37'57"W	Balsa Nova
R1S	25°19'10"S	49°14'55"W	Almirante Tamandaré
R2S	25°23'35"S	49°7'42"W	Pinhais

*R1S: Referência de solo; R1M: Referência de sedimento; M1S: amostra de solo; M1M: amostra de sedimento; M2S: amostra de solo; M2M: amostra de sedimento; M3S: amostra de solo; M3M: amostra de sedimento; M4S: amostra de solo; M4M: amostra de sedimento; M5S: amostra de solo; M5M: amostra de sedimento; M6S: amostra de solo; M6M: amostra de sedimento; M7S: amostra de solo; M7M: amostra de sedimento; M8S: amostra de solo; M8M: amostra de sedimento.

FONTE: O autor (2020).

2.4.2 Caracterização das amostras

Foi determinada a composição química, granulométrica e mineralógica das amostras, bem como obteve-se os teores pseudo-totais de EPTs de sedimento e solo, pelos seguintes métodos:

- pH em CaCl_2 (RAIJ et al., 2001);
- Teores de P, K^+ e Na^+ extraídos com Mehlich⁻¹ determinados por espectrofotômetro Uv-Vis e fotometria de chama, respectivamente; e Ca^{2+} e Mg^{2+} extraído com KCl 1N e leitura realizada por absorção atômica (EMBRAPA, 2011);
- Acidez potencial ou total (H+Al) obtida com solução tampão SMP e determinada por titulometria de complexação (EMBRAPA, 2011);
- Capacidade de troca de cátions potencial (CTC), calculada pelo somatório dos valores de soma de bases (SB) e ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$);
- Teor de carbono orgânico (C) e nitrogênio (N) determinado via combustão seca pelo analisador elementar VARIO EL III.

2.4.3 Análise Granulométrica e remoção da matéria orgânica

As amostras foram secas e peneiradas em malha de 2 mm, e submetidas à remoção da fração matéria orgânica, pelo tratamento de 20g de amostra de solo com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 30% de volume (v/v), em banho maria a 70° C.

Para a separação das frações do solo, as amostras foram dispersas com solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹ e agitadas a 150 rpm por 24 horas. Posteriormente, a fração areia foi retida em peneira de malha 0,053 mm, e as frações silte e argila foram separadas por sedimentação, segundo a Lei de Stokes.

2.4.4 Análise mineralógica

A identificação dos minerais foi realizada nas frações areia, silte e argila por meio de difração de raios-X (DRX), Pannalytical X'Pert. Pesou-se 0,5 g de amostra, para análise pelo método do pó através do difratômetro com goniômetro vertical, velocidade angular do goniômetro de $0,5^{\circ}2\theta \text{ min}^{-1}$, operando a 20 mA 40 kV, no intervalo de 2 a $50^{\circ}2\theta$, equipado com tubo de cobre e filtro de níquel.

2.4.5 Teores pseudo-totais

A quantificação dos teores pseudo-totais (As, Cr, Ni, V, Pb, Cu, Fe e Mn) dos EPTs foi realizada a partir do método EPA 3051 (USEPA, 1998). O método consiste na digestão ácida de 0,5 g de solo utilizando 9 ml de HNO_3 e 3 ml de HCl concentrados, dispostas em tubos de teflon, e submetidas à irradiação de micro-ondas (Mars Xpress 6, CEM) durante 8,5 min até atingir a temperatura de 175°C e pressão de 16 atm, para promover a digestão por 4,5 min sob temperatura e pressão constantes. A quantificação dos teores foi feita no Espectrômetro Óptico de Emissão com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP – OES) da marca Varian, modelo 720-ES.

2.4.6 Métodos estatísticos

Para tratamento estatístico dos dados utilizou-se a análise de agrupamento hierárquico (AAH), adotando a distância euclidiana como padrão de semelhança, por meio do algoritmo de Ward. Realizou também estatística multivariada, via análise de componentes principais (ACP) e correlação de Pearson por meio do software Paleontological Statistics Software Package (PAST).

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise granulométrica apresentou resultado similar em ambos os ambientes e anos, com a porcentagem de argila em torno de 30%, ou seja, 70% da composição do solo consiste de silte e areia. Bai et al., (2012) avaliando a textura de áreas úmidas encontraram um teor de argila semelhante ao apresentado na bacia do Alto Iguaçu, suportando-se na justificativa de que partículas finas como a argila são facilmente transportadas e depositadas no estuário, enquanto que partículas maiores como areia e silte são depositadas na planície de inundação, ou seja, às margens dos rios. Segundo o relatório sobre o sistema de informações geográficas para gestão de recursos hídricos no Alto Iguaçu, os pontos de coleta estão sobre um substrato geológico de aluviões atuais, composto de sedimentos areno-siltico-argilosos depositados em ambiente fluvial, intercalados com camadas de areia fina a grossa e cascalhos (SUDERHSA, 2004). Logo, a predominância de material arenoso encontrada nas amostras corrobora com o levantamento geológico da região, uma vez que o material de origem irá determinar a mineralogia do solo e sedimentos da bacia hidrográfica, uma vez que sua composição exerce influência sobre os atributos químicos e físicos (DE OLIVEIRA et al., 2011).

O pH apresentou valores médios de 5,8 para o solo e 5,4 para o sedimento de margem no ano de 2017 (Tabela 2). Estes valores foram inferiores aos teores encontrados em outras pesquisas realizadas em ambientes similares de áreas úmidas, em que o pH tende a concentrar-se entre 6 a 7 sob condições de alagamento (BAI et al., 2012; DO NASCIMENTO et al., 2018). A condição de saturação predominante do solo verificada nas amostras de sedimento, gera um esgotamento gradual de oxigênio tornando o ambiente reduzido e promovendo o aumento do pH, em função do consumo de íons H^+ favorecido pelas reações de oxirredução, as quais reduzem a concentração deste elemento no sistema. Entretanto, o alagamento ocasiona o acúmulo de CO_2 que possui uma taxa reduzida de difusão para a atmosfera, logo, este acúmulo promove a formação do ácido carbônico (H_2CO_3), o qual é dissociado e libera H^+ . Graças a esses dois fenômenos, o pH em solos ácidos aumenta até próximo da neutralidade e em solos básicos diminui também para valores em torno de 7 (SOUSA; VAHL; OTERO, 2009). Logo, o acúmulo de CO_2 e a consequente formação de ácido carbônico pode estar ocorrendo em uma taxa maior

que o consumo de H^+ pelas reações de oxirredução, justificando assim a faixa de pH encontrada.

Em 2018, os valores médios de pH foram semelhantes ao ano anterior (Tabela 3). Os ambientes solo e sedimento tiveram como resultados 5,6 e 5,9, respectivamente. Ainda com concentrações levemente ácidas, porém com valores superiores para as amostras de sedimento, inversamente ao verificado em 2017, em que os valores superiores foram observados para as amostras de solo. Os valores mais ácidos encontrados no solo em estudo podem ser resultado de uma maior taxa de acúmulo de CO_2 e consequentemente maior formação de H_2CO_3 em relação ao consumo de H^+ pelas reações de oxirredução. Este mecanismo também é o responsável pelos acentuados valores de acidez potencial, uma vez que a dinâmica química pertinente a condição de alagamento pode levar a um aumento na liberação H^+ .

Carbono e nitrogênio são constituem elementos diretamente afetados pela saturação do solo em áreas úmidas. Yin et al., (2019) apontam que as camadas superficiais de solos de áreas úmidas, até 10 cm de profundidade, possuem teor de carbono significativamente mais alto que amostras de maior profundidade, sendo de extrema importância para o sequestro de carbono da atmosfera. Em ambos ambientes, sedimento e solo, as médias registradas no ano de 2017, foram próximas, assim como o desvio padrão. As amostras de solo apresentaram $33,6 \text{ g kg}^{-1}$ de carbono e $3,1 \text{ g kg}^{-1}$ de nitrogênio, enquanto o sedimento apresentou $31,4 \text{ g kg}^{-1}$ de carbono e $2,9 \text{ g kg}^{-1}$ de nitrogênio. Tal resultado também pode ser representado pela relação C/N média de 10,9 para as amostras de solo e 10,8 para sedimento.

De maneira contrária, no ano de 2018, as amostras de sedimento apresentaram uma concentração de carbono 45,6% maior que as amostras de solo (Tabela 3), assim como o nitrogênio, que apresentou maior concentração (90,9%) no sedimento comparativamente às amostras de solo. Para estes atributos, é possível afirmar que no ano de 2017 a amostragem em ambientes distintos (sedimento e solo) não foi um fator de diferenciação entre as amostras, entretanto, em 2018 a condição de alagamento propiciou um incremento significativo de carbono e nitrogênio. Dessa forma, a relação C/N em 2018 registrou valores de 13,78 nas amostras de solo e 10,22 nas amostras de sedimento. A relação C/N é utilizada como um indicador da decomposição do material orgânico no solo. Em solos sob condição de alagamento, a decomposição orgânica ocorre em taxas menores, se comparado a solos aerados.

Esta menor taxa de decomposição resulta da baixa disponibilidade de oxigênio, ocasionando uma lenta degradação de compostos como a lignina (NETO, L.; CORADINI, C.; JUNGES, E.; MICHELON, 2017). A relação C/N pode ser alterada conforme a natureza do material vegetal predominante na bacia, por isso, é também utilizada como indicador da origem do material orgânico. Sedimentos em suspensão em grandes rios são caracterizados por uma relação C/N de aproximadamente 10 (HEDGES et al., 1986).

Tabela 2: Atributos químicos e físicos do solo no ano de 2017

Amostras	pH	H+Al	C	N	P	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	CTC ph7	Fe ²⁺	Mn ²⁺	ARG*
			g kg ⁻¹		mg dm ⁻³			cmolc dm ⁻³			mg kg ⁻¹		g kg ⁻¹
Solo													
M1S	6,4	6,5	34,3	3,7	98,1	4,6	1,6	2,2	2,7	17,6	3,6	0,1	154,5
M2S	4,6	5,7	31,5	2,5	104,0	2,2	0,7	2,1	1,4	12,2	8,4	0,2	172,9
M3S	6,4	6,5	25,5	2,2	85,2	3,2	1,3	3,4	3,4	17,8	5,1	0,1	389,9
M4S	5,7	6,4	41,0	3,7	16,7	2,8	1,2	2,3	1,5	14,1	6,8	0,1	488,3
M5S	6,1	6,3	53,8	4,8	17,7	4,5	1,6	4,4	4,8	21,7	4,8	0,1	484,7
M6S	6,0	6,4	46,2	4,0	104,0	3,6	1,4	1,8	1,5	14,6	8,4	0,4	476,6
M7S	6,1	6,3	23,5	1,9	16,4	6,5	1,5	5,3	4,5	24,2	6,3	0,1	296,4
M8S	4,7	5,7	20,5	2,2	22,4	1,5	0,6	3,5	2,4	13,7	6,4	0,2	501,7
R1S	7,1	7,1	39,3	3,8	1,6	1,9	0,9	1,0	0,7	11,5	9,0	0,2	218,0
R2S	4,5	5,1	19,9	2,0	17,7	1,3	0,7	1,1	0,4	8,6	7,0	0,1	170,6
Média	5,8	6,2	33,6	3,1	48,4	3,2	1,2	2,7	2,3	15,6	6,6	0,1	335,4
DP	0,9	0,6	11,5	1,0	43,2	1,6	0,4	1,4	1,5	4,8	1,8	0,1	148,3
Sedimento													
M1M	6,6	6,8	12,0	1,2	19,6	4,8	1,6	5,3	0,9	19,6	7,0	0,1	306,2
M2M	4,7	5,4	35,3	3,7	41,7	3,2	1,5	5,7	0,6	16,4	7,0	0,4	168,5
M3M	6,0	6,1	51,6	4,2	43,2	4,1	1,6	1,6	1,2	14,6	8,4	0,2	280,2
M4M	4,3	5,3	35,4	3,3	46,8	1,9	0,3	1,4	0,4	9,3	6,6	0,2	246,0
M5M	6,4	6,6	18,8	2,0	86,1	6,0	1,9	8,3	1,5	24,2	3,0	0,1	426,0
M6M	4,9	5,4	23,3	2,3	32,1	4,8	1,5	1,6	0,9	14,2	8,7	0,2	377,9
M7M	5,6	5,8	37,9	2,6	83,4	6,6	1,8	4,5	2,2	21,0	4,5	0,1	374,6
M8M	4,6	4,9	36,8	3,6	83,4	3,8	1,4	3,0	2,0	15,0	5,3	0,1	314,0
Média	5,4	5,8	31,4	2,9	54,5	4,4	1,4	3,9	1,2	16,8	6,3	0,2	311,7
DP	0,9	0,7	12,6	1,0	26,0	1,5	0,5	2,5	0,7	4,7	1,9	0,1	82,1

*ph: potencial hidrogênionico, H+Al: acidez potencial; C: carbono; N: nitrogênio; P: fósforo; Ca²⁺: cálcio; Mg²⁺: magnésio, K⁺: potássio; Na⁺: sódio; CTC ph7: capacidade de troca catiônica; Fe²⁺: ferro; Mn²⁺: manganês; ARG: teor de argila; DP: Desvio Padrão.

FONTE: O autor (2020).

Amorim et al., (2009) encontrou valores médios de C/N em torno de 10 nos sedimentos de várzea, e acima disto quando as coletas foram próximas de bancos de macrófitas, onde há maior produção de material orgânico. Por outro lado, Froehner e

Martins (2008), encontraram valores variando de 11,9 até 20,7 em sedimentos do rio Barigui, sendo apontado pelos autores como resultado da decomposição de material orgânico de plantas terrestres e também por fontes antrópicas. Dessa forma, a relação C/N encontrada nas amostras estão de acordo com o apontado pela literatura e apresentam como possível origem, material orgânico de plantas terrestres.

No ano de 2017, o P apresentou valores médios próximos em ambos ambientes, solo e sedimento (Tabela 2). Todavia, o valor de desvio padrão nas amostras de solo foi elevado devido às concentrações pontuais observadas em M1S (98,1 mg dm⁻³), M2S (104 mg dm⁻³) e M6S (104 mg dm⁻³). Em 2018, a concentração de P no sedimento foi em média 117,2% superior as amostras de solo (Tabela 3).

Tabela 3: Atributos químicos e físicos do solo no ano de 2018

Amostras	pH	H+Al	C	N	P	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	CTC _{ph7}	Fe ²⁺	Mn ²⁺	ARG*
			g kg ⁻¹		mg dm ⁻³			cmol _c dm ⁻³			mg kg ⁻¹		g kg ⁻¹
Solo													
M1S	4,5	5,7	28,3	3,1	7,9	12,0	3,4	1,6	0,9	23,5	21,6	0,4	363,4
M2S	4,4	5,4	20,9	1,8	44,3	15,1	2,7	3,0	1,1	27,2	18,0	0,3	280,2
M3S	6,7	7,0	29,9	2,4	116,0	4,1	5,6	1,9	1,3	19,8	23,0	0,2	206,1
M4S	5,1	5,9	31,5	2,8	48,2	8,9	5,7	2,0	0,9	23,4	20,9	0,4	514,6
M5S	7,3	7,5	17,3	1,2	31,5	18,6	5,3	10,1	1,9	43,5	23,3	0,3	281,3
M6S	6,5	7,0	21,4	1,8	77,6	9,8	5,1	1,9	1,3	25,1	21,9	0,2	283,7
M7S	4,7	5,5	42,5	4,0	30,1	8,4	4,7	1,9	1,3	21,8	31,3	0,3	292,6
M8S	4,7	5,4	13,7	1,2	85,9	9,8	4,8	5,9	2,6	28,6	40,5	0,5	274,3
R1S	7,5	7,6	61,5	2,2	2,6	11,1	5,7	1,5	1,2	27,0	31,9	0,4	462,7
R2S	4,5	5,0	18,4	1,1	7,5	8,4	4,4	1,0	1,6	20,4	36,5	0,6	206,0
Média	5,6	6,2	28,5	2,2	45,2	10,6	4,7	3,1	1,4	26,0	26,9	0,4	316,5
DP	1,2	1,0	14,3	1,0	37,7	4,0	1,0	2,8	0,5	6,8	7,6	0,1	101,8
Sedimento													
M1M	6,1	6,7	22,4	2,0	116,0	6,9	4,3	3,4	1,4	22,7	28,1	0,3	293,6
M2M	4,9	5,7	35,5	3,2	81,3	11,5	3,9	3,0	1,6	25,8	22,9	0,3	313,8
M3M	6,5	6,9	78,6	9,1	112,0	8,4	8,7	14,5	5,1	43,6	31,0	0,3	215,5
M4M	6,5	7,0	29,2	2,7	102,5	15,6	4,7	3,8	2,8	33,9	18,5	0,2	502,3
M5M	6,6	6,9	30,3	3,0	112,0	8,2	1,5	3,7	2,3	22,5	24,0	0,2	522,7
M6M	6,6	6,9	68,3	7,0	108,0	13,9	7,7	8,3	4,2	41,0	28,2	0,3	287,6
M7M	5,6	6,2	37,4	3,7	132,6	11,5	7,0	8,3	4,2	37,2	33,5	0,3	234,0
M8M	4,6	5,8	29,9	3,0	20,2	12,8	6,3	4,1	2,9	31,9	30,2	0,6	222,7
Média	5,9	6,5	41,5	4,2	98,1	11,1	5,5	6,1	3,1	32,3	27,1	0,3	324,0
DP	0,8	0,5	20,4	2,5	34,6	3,1	2,3	4,0	1,3	8,1	4,9	0,1	121,7

*ph: potencial hidrogênionico, H+Al: acidez potencial; C: carbono; N: nitrogênio; P: fósforo; Ca²⁺: cálcio; Mg²⁺: magnésio, K⁺: potássio; Na⁺: sódio; CTC ph7: capacidade de troca catiônica; Fe²⁺: ferro; Mn²⁺: manganês; ARG: teor de argila; DP: Desvio Padrão.

FONTE: o autor (2020).

Estes resultados podem ser um indicativo de contaminação de P, uma vez que os valores mencionados se diferenciam dos valores médios encontrados. A presença de P em solos hidromórficos pode estar relacionada às cargas de esgoto doméstico, rico neste elemento, o qual foi observado na bacia do rio Barigui por Froehner e Martins (2008). Por outro lado, ao avaliar a dinâmica do P em sedimentos, antes e depois da regulação do fluxo da água no estuário do Rio Amarelo na China, Bai et al., (2020) encontraram valores inferiores após a regulação do fluxo de água, sendo atribuído às diferentes condições ambientais da área e pela absorção de plantas, uma vez que o P é essencial para o crescimento vegetal.

Em relação aos macronutrientes (Ca, Mg e K) nos anos de 2017 e 2018, os resultados médios foram superiores nas amostras de sedimento em relação ao solo (Tabelas 2 e 3). De modo semelhante, a CTC também foi superior nas amostras de sedimento, em ambos os anos avaliados. Segundo Gomes (2002), sedimentos com elevados valores de CTC são diretamente afetados pelo teor de bases trocáveis, principalmente Ca^{2+} e Mg^{2+} , que podem estar dissolvidos na água e influenciar na CTC. Desta forma, a CTC mais elevada observada em 2018 pode estar relacionado à composição química do rio Iguaçu.

No ano de 2017 o teor de Fe resultou em médias semelhantes em ambos ambientes de coleta, com valores de $6,6 \text{ mg kg}^{-1}$ para amostras de solo e $6,3 \text{ mg kg}^{-1}$ para sedimento. De modo semelhante, o Mn registrou valores médios próximos entre os ambientes avaliados, $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ nas amostras de solo, e $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ nos sedimentos (Tabela 1). Entretanto, no ano de 2018 houve um aumento na concentração de Fe, com médias de $26,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ nas amostras de solo, e $27,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ nos sedimentos. Os teores de Mn também foram superiores em 2018, com médias de $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ para as amostras de solo, e $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ para sedimento. Segundo Sousa (2002), em solos alagados o potencial de redução é um importante fator de influência nos teores de Fe e Mn, sendo alterado de acordo com o tempo de alagamento e o potencial redox. O mesmo autor afirma ainda que a concentração destes elementos tende a diminuir com o tempo de alagamento, ao avaliar a concentração de Fe e Mn ao longo de 112 dias de alagamento.

Segundo Van Den Berg (1998), ao longo do ano, o solo de áreas úmidas oscila de condições anaeróbicas até uma situação aeróbica, e em momentos de maior redução ocorre um acréscimo de Fe e Mn no solo. A diferença entre as médias observadas entre os anos pode ser um indicador de que no momento da coleta no

ano de 2018 o solo e o sedimento de margem tenham se submetido a uma condição de maior redução, elevando a concentração de Fe e Mn.

A bacia hidrográfica do Alto Iguaçu possui em sua extensão depósitos sedimentares do Cenozoico, denominado de Formação Guabirotuba (SILVA; VAINÉ, 2001). Este substrato geológico é originado de rochas intemperizadas do embasamento cristalino de períodos úmidos. Sua litoestratigrafia tem por composição argilitos e arcósios (SALAMUNI; EBERT; HASUI, 2004). Além disto, possui também grandes concentrações do complexo Gnáissico-Migmatítico com paleossoma de gnaiss anfibolíticos, Gnáissico-Migmatítico quartizito e Gnáissico-Migmatítico metaultramáficas (SUDERHSA, 2004).

A sequência de figuras a seguir (Figuras 2 a 5) apresentam os difratogramas das frações areia, silte e argila nos ambientes de coleta, solo e sedimento de margem, nos dois anos amostrados, 2017 e 2018. Em uma análise qualitativa dos dados, é possível observar a predominância de picos de quartzo (Qz) nas frações areia e silte, em ambos ambientes de coleta e anos amostrados. Os minerais identificados na bacia do Alto Iguaçu na fração argila foram: caulinita (Ct), goethita (Gt) e quartzo (Qz), exclusivamente, nas amostras de solo em 2017 e 2018. Os principais minerais da fração argila encontrados em solos formados nos trópicos úmidos são caulinita, gibbsita, hematita e goethita (GHIDIN et al., 2006) sendo a caulinita o mineral predominante em solos brasileiros (MELO; WYPYCH, 2009). Nos difratogramas da fração argila a intensidade dos reflexos é menor (até 300 counts) se comparada com os difratogramas da fração areia e silte, o que denota acúmulo de frações grosseiras no solo, corroborando com os resultados granulométricos.

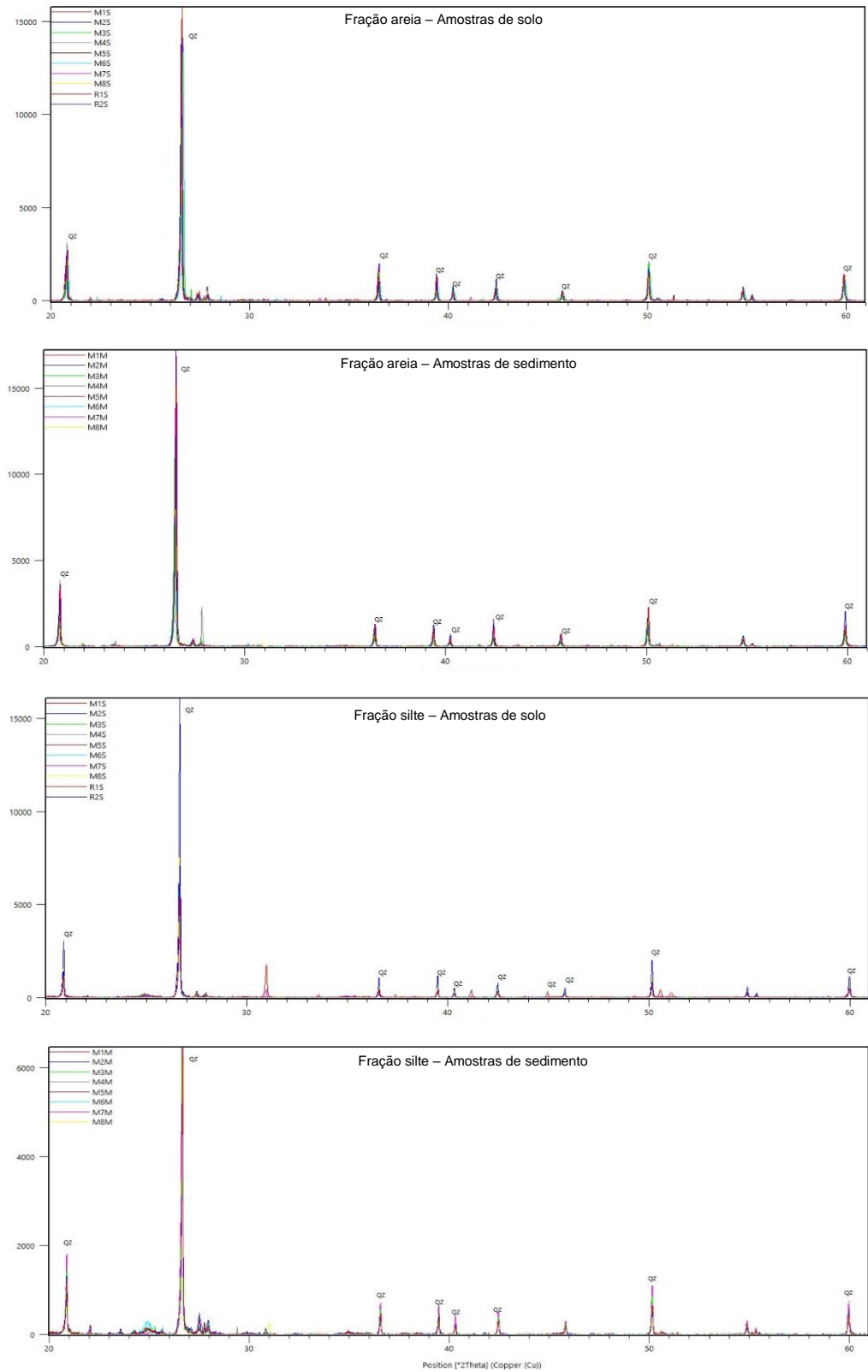
Ao caracterizar os atributos mineralógicos de solos da Formação Guabirotuba, Oliveira et al. (2011), identificaram a caulinita como o mineral mais abundante nas amostras analisadas. Tendo em vista que a análise mineralógica ocorreu apenas de modo qualitativo, ou seja, identificação dos picos representativos aos minerais correspondentes $^{\circ}2\theta$, tem-se, nas amostras analisadas um predomínio de caulinita, corroborando com o autor supracitado. Picos de goethita também foram identificados em todas as amostras analisadas, todavia, nenhum pico de hematita foi identificado. Sabe-se que a hematita é o mineral precursor da goethita, e tem sua formação favorecida em ambientes com temperaturas mais baixas, alta umidade e elevados teores de matéria orgânica, além de baixos valores de pH (SCHWERTMANN; MURAD LEHRSTUHL; BODENKUNDE, 1983). Tais condições são encontradas às margens

da bacia do Alto Iguaçu onde foram realizadas as amostragens. Logo, a interferência hidromórfica exerce papel fundamental na formação da goethita observada.

Na fração argila não é comum encontrar picos de quartzo, entretanto, em todas amostras os mesmos foram identificados, ainda que em baixas intensidades. Todavia, a presença deste mineral é um indicador de que o ambiente está em processo de intemperismo e gradualmente a intensidade dos picos é reduzida. Outra hipótese para justificar a presença de quartzo na fração argila se dá em relação ao processo de separação das frações, como a fração silte possui o quartzo como principal mineral, é possível que uma eventual porção desta fração possa ter se misturado com a fração argila e devido a isto ter ocorrido a identificação do mineral.

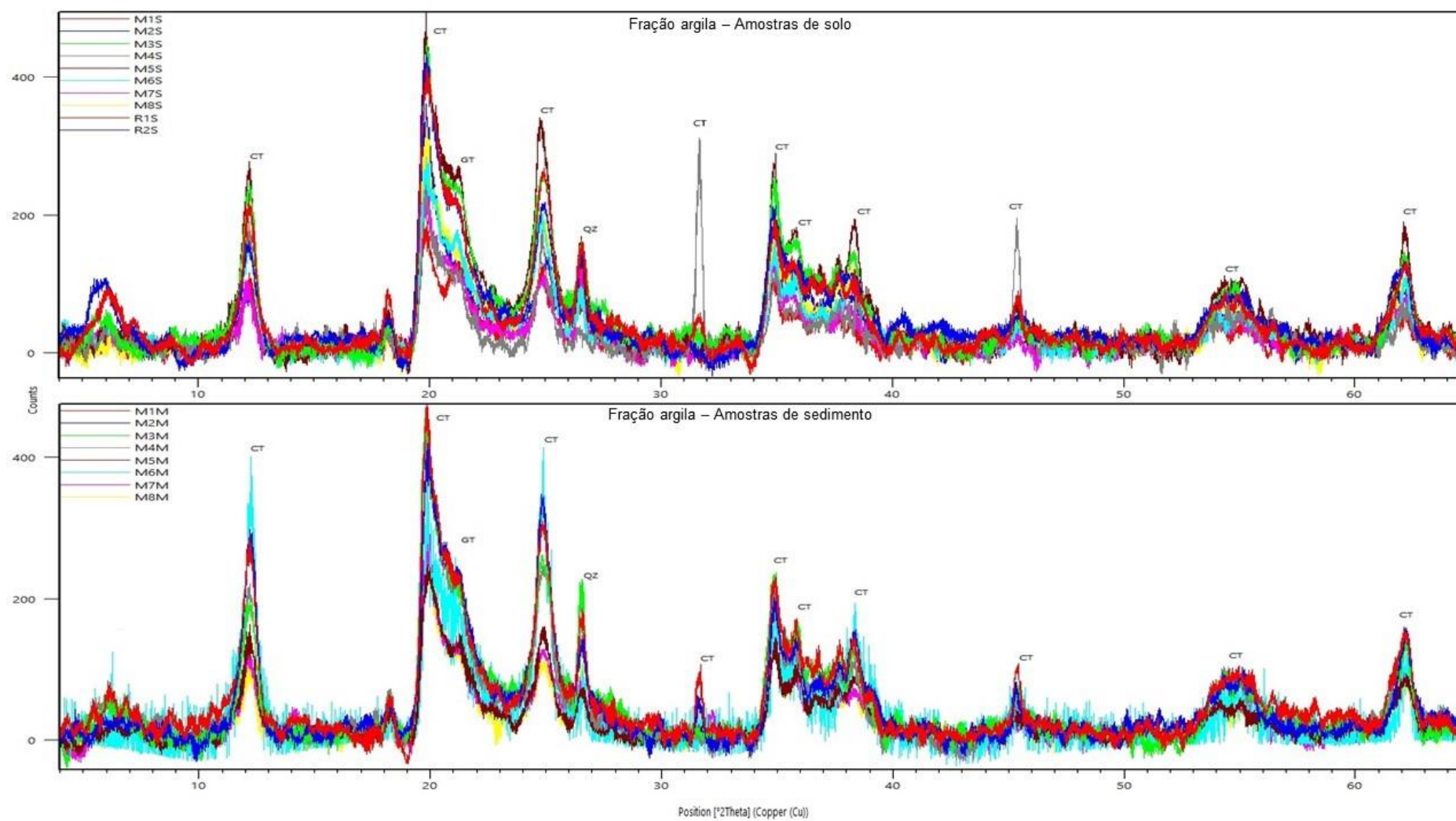
Na fração argila é possível verificar a diferença de cristalinidade entre os minerais identificados em relação a fração areia e silte, principalmente no pico de caulinita e goethita identificado no ângulo 20° 2theta. Nesta região do difratogramas há uma base aberta e um pico agudo de baixa intensidade, o que representa baixa cristalinidade, logo, maior área superficial específica que conseqüentemente irá resultar em maior adsorção de EPTs. Segundo Sposito (1989), o processo de adsorção está diretamente ligado ao grau de cristalinidade e morfologia do adsorvente, além disso, o mesmo autor afirma que para cátions, a retenção pode-se tornar mais estável com o tempo, uma vez que é possível ocorrer a difusão elemento para dentro da estrutura do mineral. Dessa forma, é possível inferir que no solo em estudo os EPTs podem estar adsorvidos preferencialmente na fração mineral e residual de difícil biodisponibilidade. Conforme já apresentado na análise granulométrica, a proporção de argila no solo é de aproximadamente 30% e dentro desta composição, a análise mineralógica evidencia a presença da caulinita como principal mineral, logo, sendo este o principal responsável pela adsorção dos EPTs. Entretanto, a caulinita possui uma baixa capacidade de retenção de EPTs que aliado ao baixo tempo de retenção do sedimento de margem devido a dinâmica hidráulica do rio Iguaçu, justifica os baixos teores de EPTs encontrados no solo e sedimento como pode ser observado no Gráfico 1 (FERREIRA et al., 2018).

Figura 2: Difratogramas das frações areia e silte das amostras de 2017



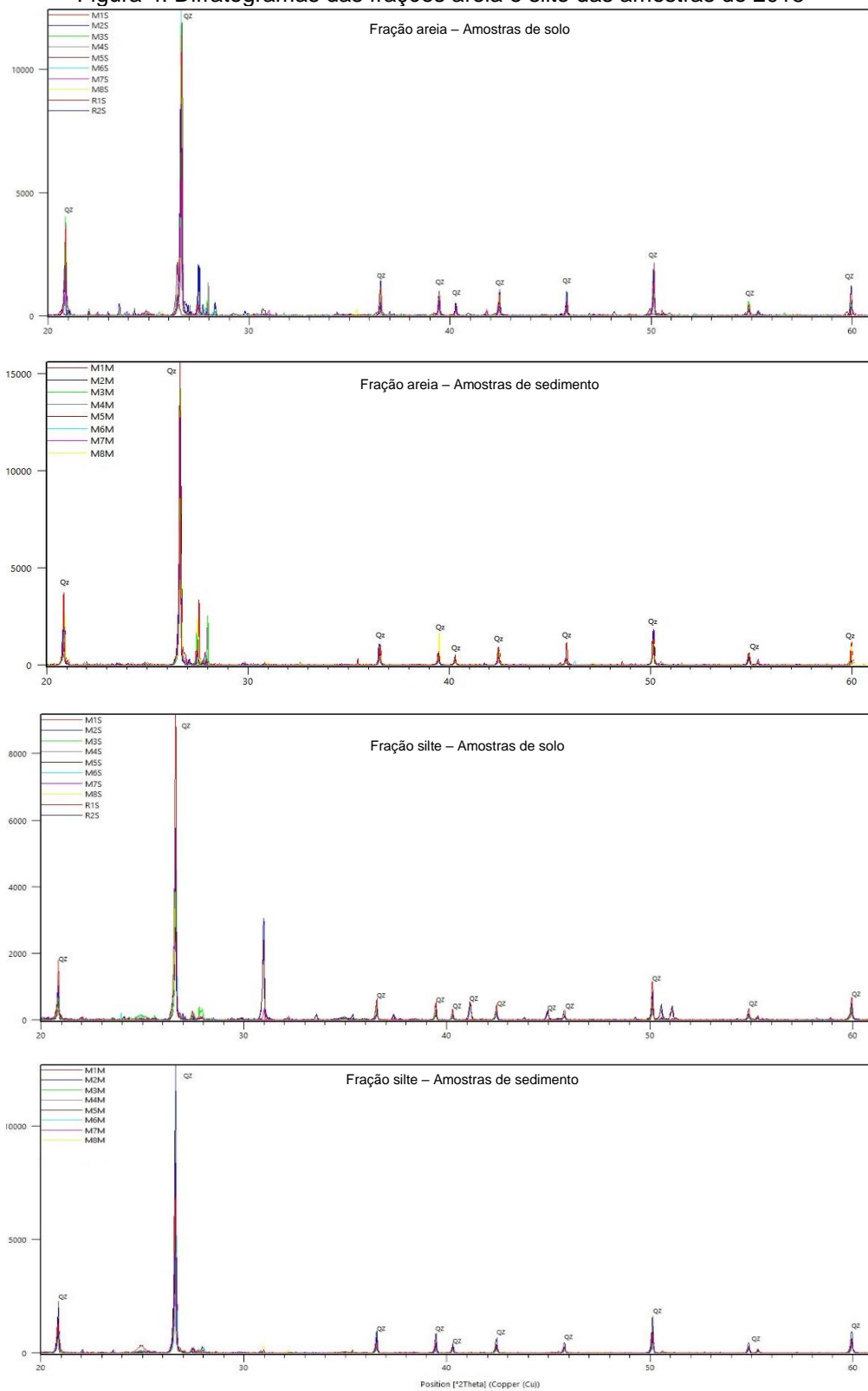
FONTE: O autor (2018).

Figura 3: Difratogramas da fração argila das amostras de 2017



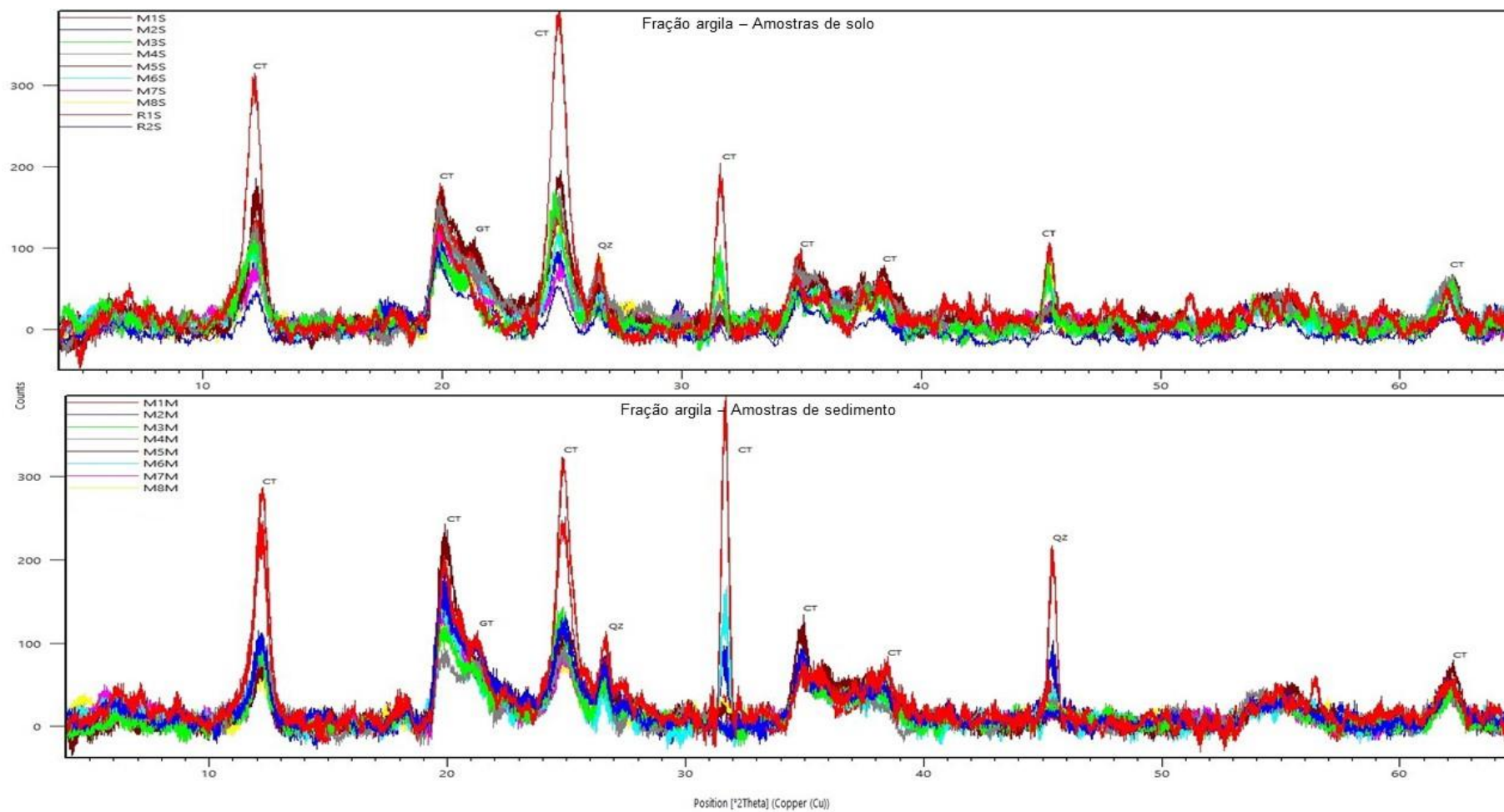
FONTE: O autor (2018).

Figura 4: Difratogramas das frações areia e silte das amostras de 2018



FONTE: O autor (2018).

Figura 5: Difratogramas da fração argila das amostras de 2018



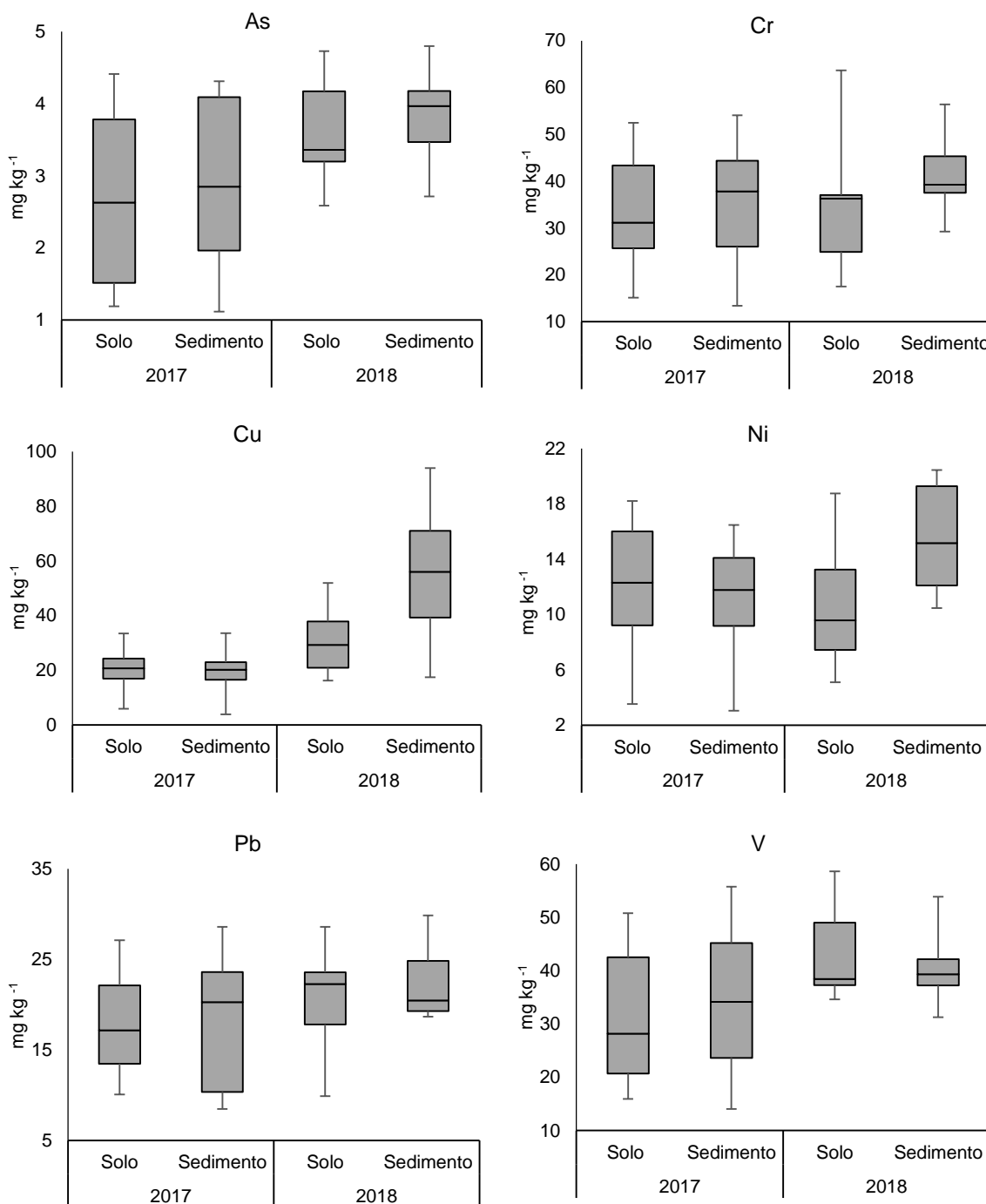
FONTE: O autor (2018).

Os maiores teores médios de As foram observados em 2018 no sedimento de margem (2,71 a 4,80 mg kg⁻¹) em comparação às amostras de solo do mesmo ano (2,59 a 4,73 mg kg⁻¹). Enquanto que no ano de 2017, os teores deste elemento no sedimento de margem variaram de 1,11 a 2,89 mg kg⁻¹, e para o solo variaram de 1,19 a 4,30 mg kg⁻¹. Além disso, a amplitude dos resultados nas amostras de 2017 é consideravelmente superior em relação à 2018, indicando maior variabilidade de As. Para os valores de Cr no ano de 2017, verificou-se uma distribuição semelhante, em ambos os ambientes analisados, com concentrações variando entre 15,1 e 52,45 mg kg⁻¹ (solo) e 13,4 e 54 mg kg⁻¹ (sedimento de margem), entretanto, assim como no As, as maiores médias pertenceram às amostras de sedimento (Gráfico 1). No ano de 2018, apesar do maior valor encontrado nos dois anos ter pertencido às amostras de solo (63,6 mg kg⁻¹), o sedimento de margem registrou maiores médias e um conjunto de dados menos disperso, isto é, com menor variabilidade e teores entre 2,71 e 4,80 mg kg⁻¹.

A distribuição dos teores de Cu no ano de 2017 foi simétrica em ambas condições de coleta, solo e sedimento, logo, a metodologia de amostragem em distintas condições de alagamento, não foi um fator de diferenciação entre o conjunto de dados. Entretanto, é possível observar um significativo aumento na concentração deste elemento em 2018, principalmente no sedimento de margem (Gráfico 1). Tal aumento, com concentração máxima acima de 90 mg.kg⁻¹ foi superior ao estabelecido como valor de prevenção para solos (60 mg kg⁻¹) pela resolução federal CONAMA nº 420/09. Nas amostras de solo, os resultados encontrados para Ni no ano de 2017 revelaram médias superiores quando comparados às amostras de sedimento de margem. Todavia, em 2018, as amostras de sedimento apresentaram maiores concentrações em relação ao solo, bem como o maior valor no período de análise (20,45 mg kg⁻¹). De um modo geral, as amostras coletadas em 2018 registraram concentrações superiores às amostras coletadas no ano anterior (Gráfico 1).

Os resultados analíticos referentes ao Pb registraram concentrações máximas próximas em todos os ambientes coletados, solo e sedimento, e nos anos amostrados (Gráfico 1). No ano de 2017 as maiores médias pertenceram ao sedimento de margem e nas amostras de solo houve uma menor dispersão das amostras.

Gráfico 1: Teores de elementos potencialmente tóxicos em 2017 e 2018.



Fonte: O autor (2020)

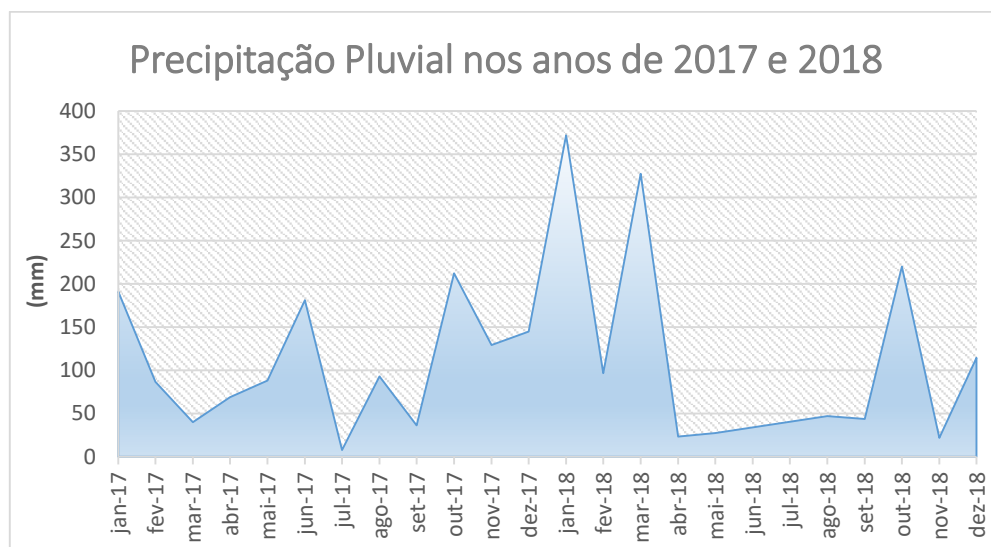
Em 2018, o comportamento se repetiu e as amostras em condição de alagamento obtiveram médias superiores, entretanto, também é possível identificar uma menor variabilidade no conjunto de dados avaliados, em ambos os ambientes de coleta.

No conjunto de dados referente ao V no ano de 2017 observou-se uma similaridade entre sua dispersão ao longo da bacia do Alto Iguaçu, representada pela elevada amplitude deste elemento nos ambientes estudados, porém com médias superiores nas amostras de sedimento. Todavia, o oposto ocorreu em 2018, quando as amostras de solo obtiveram médias superiores aos sedimentos, bem como a concentração máxima registrada ($58,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Além disso, ainda em 2018, as amostras em condição de alagamento (sedimento de margem) apresentaram a menor variabilidade registrada, revelando um conjunto de dados simétrico (Gráfico 1).

A resolução federal CONAMA nº 420/09 propõem uma classificação para o solo de acordo com as concentrações encontradas para as substâncias químicas avaliadas. Desta forma, o solo da bacia do Alto Iguaçu se enquadrou como sendo de classe 3, isto é, possui pelo menos uma substância acima do valor de prevenção e menor ou igual ao valor de investigação. Tal classificação ocorreu devido ao valor encontrado para cobre no ano de 2018 ter sido superior ao valor de prevenção (BRASIL, 2009). A resolução supracitada sugere ainda ações a serem tomadas após a classificação do solo. Para solos de classe 3, a recomendação é de que se identifique a potencial fonte de contaminação, avalie a possibilidade de ocorrência natural da substância, bem como haja o controle das fontes de contaminação, caso identificadas. Além disso, recomenda-se o monitoramento do solo e da água subterrânea das áreas afetadas (BRASIL, 2009).

Todos os EPTs monitorados na bacia do Alto Iguaçu apresentaram concentrações médias superiores no ano de 2018 (Gráfico 1). Como hipótese para este resultado, tem-se que no referido ano a precipitação pluvial acumulada até o mês de agosto (mês de amostragem de solo e sedimento) foi de 846,9 mm em comparação a 664,10 mm registrado no ano de 2017 (INMET, 2019), ou seja, um aumento na ordem de 27,5% (Gráfico 2). O aumento da precipitação pluvial ocasiona alterações na dinâmica hidráulica dos rios, aumento de sólidos totais em suspensão e maior sedimentação de material particulado nas planícies de inundação dos rios (TIAN et al., 2020). Hadour (2020), ao estudar sedimentos chegou em uma correlação de 77,9% de influência da pluviosidade no transporte e deposição de sedimentos. Logo, o aumento da concentração de EPTs observado no ano de 2018 pode ser decorrente de maior sedimentação as margens da bacia do Alto Iguaçu com material mais concentrado em EPTs.

Gráfico 2: Precipitação pluvial na região metropolitana de Curitiba em de 2017 e 2018



FONTE: INMET, 2019

O conjunto de dados foram analisados quanto à similaridade entre os pontos amostrados ao longo da bacia do Alto Iguaçu, dadas as condições de variabilidade (solo, sedimento, anos de coleta) por meio do método Cluster de análise exploratória, via análise de agrupamento hierárquico (AAH). Para o tratamento estatístico, utilizou-se os atributos químicos, físicos, bem como os pseudo-teores dos EPTs. No dendograma presente na Figura 6, as amostras não apresentaram similaridade entre os anos avaliados, ou seja, foram formados dois grandes grupos, em que cada um contempla um ano de amostragem. Nomeou-se então estes grupos como cluster 1 e cluster 2. O cluster 1 reuniu somente as amostras referentes ao ano de 2018, logo, o cluster 2 agrupou o ano de 2017. A dissimilaridade entre os anos avaliados indica a elevada capacidade de transformação do ambiente em análise, fato este ocasionado pela intensa dinâmica da carga hidráulica que um rio principal possui, influenciado pelos inúmeros afluentes que compõem a bacia que podem contribuir com diferentes elementos e descargas ao rio, além disso o ano de 2018 possui um maior acumulado de precipitação pluvial até o mês de amostragem (Gráfico 2) que somado aos fatores mencionados pode estar contribuindo para a alteração da qualidade do sedimento depositado e posteriormente coletado as margens do rio Iguaçu.

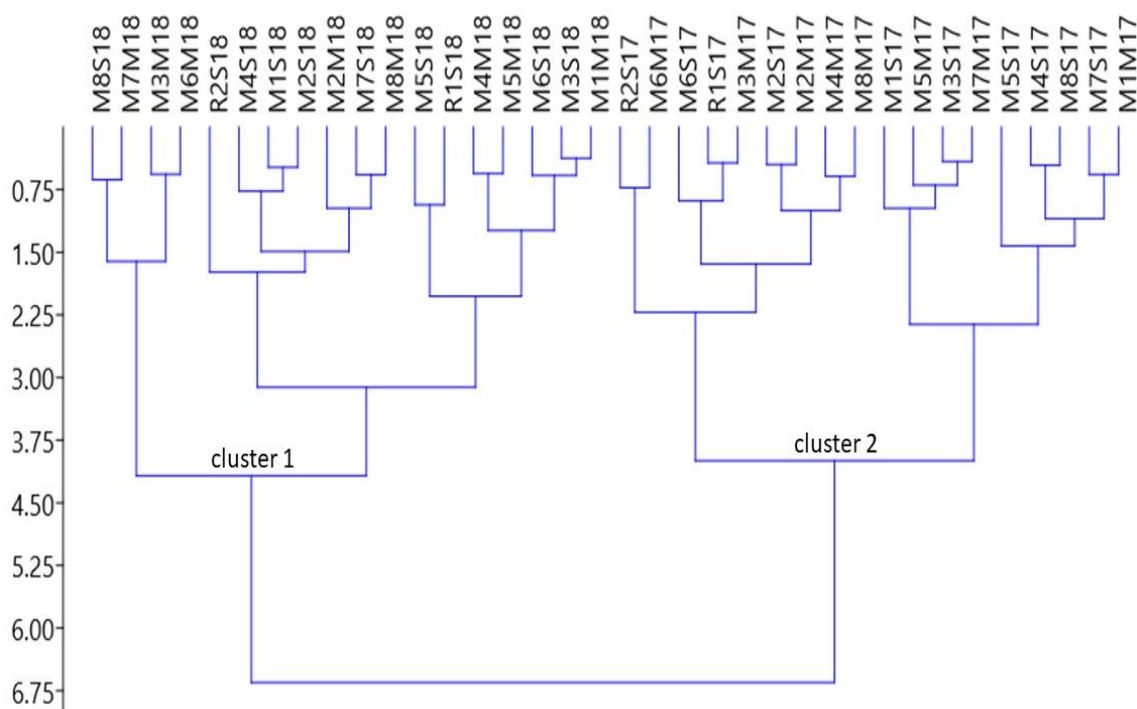
Além disto, a formação de agrupamentos de acordo com o ano de amostragem revela que o material sedimentar carregado pelo rio ao longo de um ano está

sedimentando na camada superficial em análise (0 – 10 cm) e modificando significativamente as variáveis químicas e físicas do solo. Verificou-se também que não houve a diferença significativa entre os ambientes de coleta, isto é, solo e sedimento. Tal resultado corrobora com os valores médios observados nos atributos químicos e físicos nos dois anos avaliados, bem como com os teores de EPTs que registraram médias próximas quando comparadas aos ambientes de coleta.

Ao avaliar os teores de EPTs em solos de áreas úmidas, Bai et al., (2012) não registraram diferenças significativas entre as amostras analisadas antes e após o regime de regulação de fluxo do rio Delta na China, ou seja, não houve discriminação das amostras de acordo com o período de inundação e a drenagem da planície aluvial.

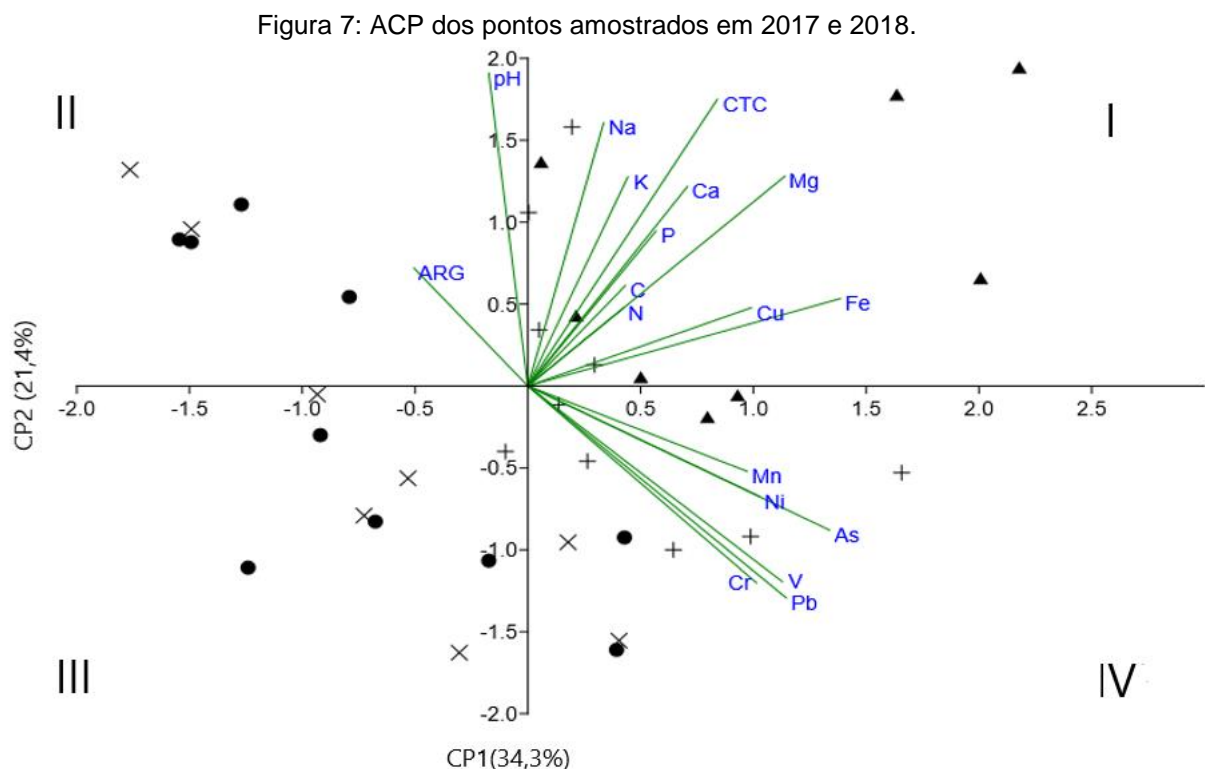
A ausência de diferenciação entre os ambientes, solo e sedimento, durante o processo de amostragem, também foi observada em estudo realizado por Araújo (2018), analisando os teores de metais no solo às margens do rio e distantes até 2,5 km da foz. Os resultados encontrados pelos autores corroboram com o dendograma (Figura 6), onde a condição de saturação do solo, nas amostras de sedimento, não foi fator de diferenciação dentro do conjunto de dados avaliados da bacia do Alto Iguaçu.

Figura 6: Dendograma de agrupamento hierárquico dos pontos analisados.



FONTE: O autor (2019).

A fim de verificar quais variáveis foram as responsáveis pela discriminação entre as amostras apresentadas no dendrograma, realizou-se a análise de componentes principais (ACP). Com base nos anos de coleta, é possível observar que a separação das amostras ocorreu predominantemente na formação de agrupamentos ordenados pela componente principal 1 (CP1) (Figura 7). Além disto, esta componente foi responsável por se correlacionar positivamente com a maioria das variáveis analisadas, registrando 34,4% da variabilidade encontrada nos dados.



• Amostras secas 2017; × Amostras molhadas 2017; + Amostras secas 2018; ▲ Amostras molhadas 2018

FONTE: O Autor (2019).

Inversamente ao esperado, os EPTs apresentaram correlação negativa com o teor de argila, com exceção do Cu, e representou aproximadamente um terço da composição granulométrica do solo. Outros autores também encontraram teores de argila semelhante ao avaliar solos hidromórficos em áreas úmidas, bem como baixas correlações entre os metais com este atributo. Além disso, o regime de deposição de sedimentos afeta a distribuição de EPTs devido às condições hidrodinâmicas em que os solos hidromórficos estão sujeitos e o teor de argila se correlaciona positivamente com o tempo de retenção hidráulica, uma vez que rios mais largos possuem uma velocidade de fluxo de água menor, logo, permitindo que ocorra um maior tempo de

residência de partículas finas com os poluentes, promovendo o aumento da adsorção dos EPTs (BAI et al., 2012; LIAO et al., 2016).

O pH não se correlacionou com os teores de EPTs (Figura 7). Todavia, a mobilidade destes elementos foi diretamente influenciada pelo pH, de modo que quanto menor a escala de pH maior a mobilidade e a disponibilidade dos EPTs nas frações solúveis e trocáveis, sendo o inverso também verdadeiro (GAMBRELL, 1994). Segundo Han et al., (2007) a inundação da planície, em áreas úmidas, afeta significativamente fatores como solubilidade, toxicidade, mobilidade e biodisponibilidade de metais no solo, assim como a liberação de EPTs na solução do solo. A faixa de pH observada nas amostras (Tabelas 1 e 2) favorecem a reduzida mobilidade e disponibilidade dos EPTs, justificando a ausência de correlação entre estas variáveis. Camargo et al. (1999) relata que as condições de alagamento, além de alterações no potencial redox e pH, proporcionam um aumento de eletrólitos na fração solúvel, promovendo a liberação de cátions dos sítios de troca da fração coloidal. Verificou-se na Figura 7, uma correlação entre macro e micronutrientes registrada pela proximidade dos vetores, possivelmente em função da maior CTC registrada nas amostras de sedimento no ano de 2018. Tal resultado está de acordo com o observado na literatura, em que solos com a maior número de sítios de cargas negativas tendem a apresentar maiores quantidades de cátions adsorvidos.

Na CP1 é possível observar um padrão de distribuição de As, Ni, Cr, V e Pb no quadrante IV (Figura 7). Nesta região estão alocadas, preferencialmente, amostras de solo dos anos 2017 e 2018, indicando uma tendência de acúmulo. Dentre os EPTs citados, é evidente a maior correlação entre Mn, Ni e As, formando um agrupamento, da mesma forma ocorrendo com Cr, V e Pb. A correlação e a formação de agrupamentos entre EPTs em bacias hidrográficas são relatadas na literatura como resultado de contaminação de fontes similares, as quais podem ser alteradas conforme o uso específico destinado à cada bacia hidrográfica. Ao avaliar diferentes fontes de EPTs no sul da China Liao et al., (2017) encontraram correlação e formação de agrupamentos entre Cr e Ni, assim como Pb, As, Cd, Mn, e Zn e outros dois agrupamentos formados exclusivamente por Hg e Cu. Tais agrupamentos foram relatados como originados de uma mesma fonte, dentre elas fundição de EPTs, rejeitos de mineração e intemperismo geológico.

Entretanto, ao estudar a origem e distribuição de metais ao longo da bacia do rio Sinú na Colômbia, Marrugo-Negrete et al., (2017) encontraram diferentes

agrupamentos e correlações. De acordo com a ACP do estudo, houve um agrupamento entre Cu, Pb, Cd e Zn, os quais foram atribuídos às atividades agrícolas, enquanto o Hg foi correlacionado à mineração de ouro e o Ni aos processos industriais de fundição. Logo, a correlação encontrada entre Mn, Ni e As no presente estudo, assim como Cr, V e Pb estão sujeitos a processos de deposição gradual no solo por fontes de mesma origem, possivelmente litogênica, uma vez que os teores encontrados não indicam contaminação na área em estudo, bem como na profundidade de coleta (0-10 cm) é onde ocorrem a deposição de sedimentos que estão sendo carregados ao longo da bacia. Diferente dos demais EPTs, o Cu apresentou correlação com os macronutrientes, como observado no quadrante I da ACP e pode estar correlacionado com aplicação de fertilizantes, uma vez que o Cu é um marcador de atividades agrícolas e observado em solos contaminados por fertilizantes (ACOSTA et al., 2011). Todavia, ao longo da bacia em estudo não foram observadas atividades agrícolas que possam estar contribuindo para a deposição de Cu nos solos e sedimentos.

Com base na avaliação do coeficiente de correlação (r^2) atribuídos ao EPTs em cada ano de coleta, é possível observar, no ano de 2017, uma elevada correlação entre os metais, bem como significâncias $p < 0,05$ na maior parte dos dados, com exceção da correlação entre Pb/Cr, Pb/ Ni e V/Cu (Tabela 4). O resultado encontrado neste ano é indicativo de que os metais estão sendo originados de uma mesma fonte em comum, de modo semelhante, Zhao et al., (2015) encontrou correlações significativas ao analisar metais em áreas úmidas.

Tabela 4: Correlação dos elementos potencialmente tóxicos em 2017

	As	Cr	Cu	Ni	Pb	V
As	1,00					
Cr	0,91 ^a	1,00				
Cu	0,86 ^a	0,86 ^a	1,00			
Ni	0,90 ^a	0,95 ^a	0,89 ^a	1,00		
Pb	0,93 ^a	0,83 ^b	0,81 ^a	0,83 ^b	1,00	
V	0,81 ^b	0,94 ^a	0,73 ^b	0,87 ^a	0,66 ^a	1,00

^a $p < 0,05$; ^b $p > 0,05$

FONTE: O Autor (2020).

De modo oposto, no ano de 2018, foram observados baixos coeficientes de correlação, bem como relações não significantes (Tabela 5). Apesar dos teores de EPTs observados neste ano terem sido, em média, superiores ao ano anterior, principalmente os teores de As e Cu (Gráfico 1), a ausência de correlação indica que o aumento da concentração é oriundo de uma fonte incomum aos EPTs analisados.

Tabela 5: Correlação dos elementos potencialmente tóxicos em 2018

	As	Cr	Cu	Ni	Pb	V
As	1,00					
Cr	0,27 ^b	1,00				
Cu	0,34 ^b	0,35 ^b	1,00			
Ni	0,33 ^b	0,69 ^a	0,83 ^a	1,00		
Pb	0,11 ^b	0,41 ^b	0,44 ^b	0,33 ^b	1,00	
V	0,51 ^a	0,65 ^a	0,02 ^b	0,30 ^b	0,44 ^b	1,00

^a p<0,05; ^b p>0,05

FONTE: O Autor (2020).

2.6 CONCLUSÕES

De maneira geral, verificou-se que os EPTs avaliados apresentaram teores inferiores aos valores estipulados pela Resolução CONAMA nº 420/09, à exceção do Cu que ultrapassou o valor de prevenção. Portanto, de acordo com esta resolução, o solo foi classificado como de Classe 3.

A condição de saturação permanente (sedimento de margem) versus saturação periódica (solo a 30 metros da margem) não revelou diferenças significativas entre os EPTs estudados.

Contudo, observou-se diferença nos teores de EPTs quanto à escala temporal (2017 e 2018), sendo os maiores valores obtidos no ano de coleta de 2018. No ano de 2017, os elementos potencialmente tóxicos apresentaram significativas correlações, o que pode ser um indicativo de mesma fonte, neste caso, litogênica. Em 2018 as correlações entre os elementos não foram significativas, indicando que os aumentos observados nos teores não derivaram de uma fonte em comum.

2.7 REFERÊNCIAS

- ACOSTA, J. A. et al. Enrichment of metals in soils subjected to different land uses in a typical Mediterranean environment (Murcia City, southeast Spain). **Applied Geochemistry**, v. 26, n. 3, p. 405–414, 1 mar. 2011.
- AMORIM, M. A. et al. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na várzea do lago grande de curuai, pará, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 1, p. 165–172, mar. 2009.
- ARAÚJO, J.; PINTO FILHO, J. Identificação De Fontes Poluidoras De Metais Pesados Nos Solos Da Bacia Hidrográfica Do Rio Apodi-Mossoró - Rn. **Revista Verde**, v. 5, n. 2, p. 80–94, 2010.
- ARAÚJO, P. R. M. **Biogeoquímica de metais pesados em solos de manguezal do rio Botafogo-PE, Brasil Recife 2018**. [s.l.] Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2018.
- BAI, J. et al. Arsenic and heavy metal pollution in wetland soils from tidal freshwater and salt marshes before and after the flow-sediment regulation regime in the Yellow River Delta, China. **Journal of Hydrology**, v. 450–451, p. 244–253, 2012.
- BAI, J. et al. Dynamics of phosphorus fractions in surface soils of different flooding wetlands before and after flow-sediment regulation in the Yellow River Estuary, China. **Journal of Hydrology**, v. 580, p. 124256, 1 jan. 2020.
- BANWART, S. A. et al. Soil Functions: Connecting Earth's Critical Zone. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 47, n. 1, p. 333–359, 30 maio 2019.
- BARRA, C. M. et al. ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO - UMA REVISÃO. **Química Nova**, v. 23, n. 1, 2000.
- BEESELEY, L. et al. **A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils** **Environmental Pollution**, dez. 2011.

BEYGI, M.; JALALI, M. Assessment of trace elements (Cd, Cu, Ni, Zn) fractionation and bioavailability in vineyard soils from the Hamedan, Iran. **Geoderma**, v. 337, p. 1009–1020, 1 mar. 2019.

BHATTACHARYA, B. D. et al. Distribution of dissolved trace metals in coastal regions of Indian Sundarban mangrove wetland: A multivariate approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 233–243, 2015.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA, nº 420. **Diário Oficial da União nº 249**, v. 2013, p. 81–84, 2009.

BURUAEM, L. M. et al. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 3, p. 479–488, mar. 2012.

CAMARGO, F. A. DE O.; SANTOS, G. DE A.; ZONTA, E. Alterações eletroquímicas em solos inundados. **Ciência Rural**, v. 29, n. 1, p. 171–180, mar. 1999.

CAVIGLIONE, J. H. et al. **Cartas climáticas do Paraná**. Londrina: IAPAR, 2000.

CHIBUIKE, G. U.; OBIORA, S. C. **Heavy metal polluted soils: Effect on plants and bioremediation methods** Applied and Environmental Soil Science Hindawi, , 12 ago. 2014. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/aess/2014/752708/>>. Acesso em: 23 jul. 2018

DE OLIVEIRA, J. C. et al. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de solos da formação guabirotuba, Curitiba (PR). **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 35, n. 5, p. 1481–1490, out. 2011.

DENG, W. et al. Source apportionment of and potential health risks posed by trace elements in agricultural soils: A case study of the Guanzhong Plain, northwest China. **Chemosphere**, v. 258, p. 127317, 1 nov. 2020.

DO NASCIMENTO, C. W. A. et al. Natural concentrations and reference values of heavy metals in sedimentary soils in the Brazilian Amazon. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 10, p. 606, 24 out. 2018.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2011.

FERREIRA, E. P. et al. Mineralogy and concentration of potentially toxic elements in soils of the São Francisco sedimentary basin. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 42, 2018.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação da composição química de sedimentos do rio Barigüi na Região metropolitana de Curitiba. **Quimica Nova**, v. 31, n. 8, p. 2020–2026, 2008.

GAMBRELL, R. P. Trace and Toxic Metals in Wetlands—A Review. **Journal of Environment Quality**, v. 23, n. 5, p. 883, 1994.

GARNIER, J. et al. Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 88, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 206–209, 1 jan. 2006.

GHIDIN, A. A. et al. Topossequências de latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. II - Relação entre mineralogia da fração argila e propriedades físicas dos solos. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 30, n. 2, p. 307–319, 2006.

GOMES, C. S.; MAGALHÃES JUNIOR, A. P. Aparato conceitual sobre áreas úmidas (wetlands) no Brasil: desafios e opiniões de especialistas. **Boletim Goiano de Geografia**, v. 37, n. 3, p. 484–508, 2017.

GOMES, F. H. **Caracterização de solos de manguezais e de restinga no município de Ilhéus-Bahia**. [s.l: s.n.].

HADOUR, A.; MAHÉ, G.; MEDDI, M. Climatic and anthropogenic impacts on the decrease of sediment discharge to the Mediterranean coast from the largest river of Maghreb. **International Journal of Sediment Research**, 7 jul. 2020.

HAN, F. X. et al. Effects of land uses on solid-phase distribution of micronutrients in selected vertisols of the Mississippi River Delta. **Geoderma**, v. 142, n. 1–2, p. 96–103, 15 nov. 2007.

HEDGES, J. I. et al. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. **Limnology and Oceanography**, v. 31, n. 4, p. 717–738, 1 jul. 1986.

JUNK, W. J. et al. Definição e Classificação das Áreas Úmidas (AUs) Brasileiras: Base Científica para uma Nova Política de Proteção e Manejo Sustentável. In: **Classificação e Delineamento das Áreas Úmidas Brasileiras e de seus Macrohabitats**. Cuiabá: Ed UFMT, 2014. v. 1p. 165.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 4 th ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.

KNAPIK, H. G. et al. Análise crítica da calibração do modelo de qualidade de água qual2e – estudo de caso da bacia do Alto Iguaçu. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 25–37, 2008.

KNAPIK, H. G. **Reflexões sobre monitoramento, modelagem e calibração na gestão de recursos hídricos: Estudo de caso da qualidade da água da bacia do Alto Iguaçu**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2009.

KUCUKSEZGIN, F. et al. Assessment of marine pollution in Izmir Bay: Nutrient, heavy metal and total hydrocarbon concentrations. **Environment International**, v. 32, n. 1, p. 41–51, 1 jan. 2006.

LADEIRA, A. C. Q. et al. Especificação Química e sua Importância nos Processos de Extração Mineral e de Remediação Ambiental. **Química Nova na escola**, v. 8, n. 8, p. 18–23, 2014.

LEWIS, D. B.; BROWN, J. A.; JIMENEZ, K. L. Effects of flooding and warming on soil organic matter mineralization in *Avicennia germinans* mangrove forests and *Juncus roemerianus* salt marshes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 139, p. 11–19, 20 fev. 2014.

LI, K. et al. Spatial analysis, source identification and risk assessment of heavy metals in a coal mining area in Henan, Central China. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 128, p. 148–154, 2018.

LIAO, J. et al. Distribution and migration of heavy metals in soil and crops affected by acid mine drainage: Public health implications in Guangdong Province, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 460–469, 1 fev. 2016.

LIAO, J. et al. Heavy metals in river surface sediments affected with multiple pollution sources, South China: Distribution, enrichment and source apportionment. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 176, p. 9–19, 1 maio 2017.

MARRUGO-NEGRETE, J.; PINEDO-HERNÁNDEZ, J.; DÍEZ, S. Geochemistry of mercury in tropical swamps impacted by gold mining. **Chemosphere**, v. 134, p. 44–51, 1 set. 2015.

MARRUGO-NEGRETE, J.; PINEDO-HERNÁNDEZ, J.; DÍEZ, S. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. **Environmental Research**, v. 154, p. 380–388, 2017.

MELO, V. DE F.; WYPYCH, F. Caulinita e Halóisita. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). . **Química e Mineralogia do Solo Parte 1**. eds ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 427–504.

NELSON, M. B. DO A.; CRISTINA, M. B.; LÃ, O. R. Química Dos Metais Pesados No Solo. In: MELO, VANDER FREITAS; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). . **Química e Mineralogia do Solo**. 1ª Edição ed. Viçosa: SBCS, 2009. p. 1380.

NETO, L.; CORADINI, C.; JUNGES, E.; MICHELON, C. Decomposição de resíduos vegetais em ambiente alagado e sequeiro sob diferentes manejos de solo. **Scientia Plena**, v. 13, n. 12, 2017.

PARANÁ, E. DO. **Resolução Conjunta IBAMA/SEMA/IAP nº 005, de 28 de março de 2008**. Curitiba: [s.n.].

PIMENTEL, M. M.; SPIER, C. A.; FERREIRA FILHO, C. F. ESTUDO Sm-Nd DO COMPLEXO MÁFICO-ULTRAMÁFICO BACURI, AMAPÁ: IDADE DA INTRUSÃO, METAMORFISMO E NATUREZA DO MAGMA ORIGINAL. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 32, n. 3, p. 371–376, 2002.

PURVIS, B.; MAO, Y.; ROBINSON, D. Three pillars of sustainability: in search of conceptual origins. **Sustainability Science**, v. 14, n. 3, p. 681–695, 7 maio 2019.

RAIJ, B. VAN et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001.

RAVISANKAR, R. et al. Statistical assessment of heavy metal pollution in sediments of east coast of Tamilnadu using Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy (EDXRF). **Applied Radiation and Isotopes**, v. 102, p. 42–47, 2015.

SAIFULLAH et al. Effectiveness of zinc application to minimize cadmium toxicity and accumulation in wheat (*Triticum aestivum* L.). **Environmental Earth Sciences**, v. 71, n. 4, p. 1663–1672, 26 fev. 2014.

SALAMUNI, E.; EBERT, H. D.; HASUI, Y. MORFOTECTÔNICA DA BACIA SEDIMENTAR DE CURITIBA. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 34, n. 4, p. 469–478, 2004.

SARWAR, N. et al. Zinc–cadmium interactions: Impact on wheat physiology and mineral acquisition. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 528–536, dez. 2015.

SCHWERTMANN, U.; MURAD LEHRSTUHL, E.; BODENKUNDE, IR. **EFFECT OF pH ON THE FORMATION OF GOETHITE AND HEMATITE FROM FERRIHYDRITE Clays and Clay Minerals**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://www.clays.org/journal/archive/volume_31/31-4-277.pdf>. Acesso em: 7 fev. 2019.

SIEFERT, C. A. C. **Delimitação de áreas hidrologicamente sensíveis por meio de modelagem de processos e da relação solo-vegetação em ambientes hidromórficos**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

SILVA, D. C. DA;; VAINE, M. E. E. **Atlas geológico do Estado do Paraná**. Curitiba: [s.n.].

SILVA, L. F. M. **Especiação iônica da solução do solo após sucessivas aplicações de lodo de esgoto.** [s.l: s.n.].

SILVA, W. DE M. **Metais pesados em solos de manguezais em estuários da bacia Paraíba, nordeste do Brasil.** [s.l.] Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2015.

SOUSA, R. O. DE; VAHL, L. C.; OTERO, X. L. QUÍMICA DOS SOLOS ALAGADOS. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). . **Química e Mineralogia do Solo.** 1ª Edição ed. Viçosa: SBCS, 2009. p. 1380.

SOUSA, R. O.; BOHNEN, H.; MEURER, E. J. Composição da solução de um solo alagado conforme a profundidade e o tempo de alagamento, utilizando novo método de coleta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 2, p. 343–348, 2002.

SOUZA, M. M. DE; GASTALDINI, M. DO C. C. Avaliação da qualidade da água em bacias hidrográficas com diferentes impactos antrópicos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 263–274, set. 2014.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils.** 2ª ed. New York: Oxford University Press, 2008.

SUDERHSA. **Sistema de Informações Geográficas para Gestão de Recursos Hídricos do Alto Iguaçu.** Curitiba: [s.n.].

TIAN, S. et al. Mineral composition and particle size distribution of river sediment and loess in the middle and lower Yellow River. **International Journal of Sediment Research**, 2 ago. 2020.

TINER, R. W. **Wetland Indicators: A Guide to Wetland Formation, Identification, Delineation, Classification, and Mapping.** Second edi ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2017.

UDDIN, M. K. **A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade****Chemical Engineering Journal**Elsevier, , 15 jan. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716312670>>. Acesso em: 24 jul. 2018

VAN DEN BERG, G. A.; LOCH, J. P. G.; WINKELS, H. J. Effect of fluctuating hydrological conditions on the mobility of heavy metals in soils of a freshwater estuary in the Netherlands. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 102, n. 3–4, p. 377–388, 1998.

VAROL, M. et al. Environmental, ecological and health risks of trace elements, and their sources in soils of Harran Plain, Turkey. **Chemosphere**, v. 245, p. 125592, 1 abr. 2020.

VIDAL-TORRADO, P. et al. Genesis of soils formed from ultramafic serpentinized rocks in southwestern Minas Gerais (Brazil). **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 30, n. 3, p. 523–541, 2006.

WEN, J. et al. Investigating organic matter properties affecting the binding behavior of heavy metals in the rhizosphere of wetlands. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 162, p. 184–191, 30 out. 2018.

YIN, S. et al. Effects of soil moisture on carbon mineralization in floodplain wetlands with different flooding frequencies. **Journal of Hydrology**, v. 574, p. 1074–1084, 1 jul. 2019.

ZHAO, L. et al. Spatial distribution of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Cd) in sediments of a coastal wetlands in eastern Fujian, China. **Journal of Forestry Research**, v. 26, p. 703–710, 2015.

3 CAPÍTULO II: DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS NAS FRAÇÕES REATIVAS DO SOLO ANTES E APÓS SATURAÇÃO DE ÁGUA EM LABORATÓRIO

3.1 RESUMO

A entrada dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs) nos solos e sedimentos por atividades agrícolas e industriais tem se intensificado, promovendo a contaminação de matrizes ambientais, principalmente, solo e água. Para quantificar esses elementos, metodologias são adotadas para avaliação ambiental de EPTs no solo, as quais geralmente resultam na análise de teores pseudo-totais. Entretanto, os resultados obtidos não revelam de fato o potencial de mobilidade e disponibilidade ambiental destes elementos no solo. Nesse contexto, este trabalho adotou a metodologia da extração sequencial para avaliar a distribuição de EPTs (As, Cr, Cu, Ni, Pb e V) nas frações reativas do solo da bacia do Alto Iguaçu por meio de simulação de inundação, pois sabe-se nesta condição o potencial redox e o pH sofrem alteração, sendo estes os principais atributos responsáveis pela mobilidade e biodisponibilidade de EPTs. Realizou-se experimento de incubação em laboratório com 2 (dois) solos aluviais, com diferentes texturas e teor de carbono orgânico, submetendo-os à condição de saturação total por 90 dias, sob monitoramento do potencial redox (Eh). Previamente ao experimento, realizou-se a primeira extração sequencial, a fim de quantificar o teor de EPTs em condição natural, nas frações reativas do solo (solúvel, trocável, orgânica, e associada aos óxidos de ferro e alumínio amorfo, aos óxidos de alumínio e minerais 1:1, e disponível na fração residual). Após o experimento efetuou-se uma segunda extração sequencial para identificar possíveis alterações dos teores dos EPTs nas frações reativas do solo. Na primeira extração, os dados revelaram que os EPTs estavam alocados, preferencialmente, na fração residual (totalizando 91%), enquanto que na segunda extração o total retido por esta mesma fração foi ainda maior (96%), sendo que após 90 dias de incubação, valores próximos de -300 mV de Eh foram atingidos. Estes resultados foram associados aos baixos valores pseudo-totais encontrados, os quais não favoreceram a transferência de massa entre as frações reativas estudadas, indicando também que os EPTs avaliados são de origem litogênica.

Palavras-chave: Incubação do solo. Extração sequencial. Potencial redox.

3.2 ABSTRACT

The entry of potentially toxic elements (PTEs) into soils and sediments has intensified and caused contamination of the environmental matrices, mainly soil and water. In order to quantify these elements, methodologies are adopted for environmental assessment of PTEs in the soil, which generally result in the analysis of pseudo-total levels. However, the results obtained do not actually reveal the potential for mobility and environmental availability in the soil. In this context, this work adopted the methodology of sequential extraction to evaluate the distribution of PTEs (As, Cr, Cu, Ni, Pb and V) in the reactive fractions of the soil of the Alto Iguaçu basin through the simulation of the flooding process, because it is known that in these situations the redox potential and the pH change and these are the main attributes responsible for the mobility and bioavailability of PTEs. For this, the incubation experiment of two alluvial soils, with different textures and organic carbon content, was carried out in the laboratory, where for 90 days the soil was under the condition of total saturation, and the redox potential (Eh) was monitored. However, before the beginning of the experiment, the first sequential extraction was carried out, in order to quantify the content of PTEs, in natural condition, in the reactive fractions (soluble, exchangeable, organic, iron oxides and amorphous aluminum, aluminum oxides and minerals 1:1 and residual) in which they were allocated. After the experiment, a second sequential extraction was performed to identify whether there were changes in PTEs in the reactive fractions. The result of the first sequential extraction revealed that the PTEs were allocated, preferably, in the residual fraction with approximately 91% of the total adsorbed in this fraction, and after 90 days of incubation and reaching values close to -300 mV of Eh, the second extraction continued having the residual fraction as the main responsible for the allocation of PTEs, this time with 95.95%. This result was attributed to the low pseudo-total values recorded, to the point that it was not sufficient for mass transfer between the reactive fractions to occur, also indicating that the evaluated PTEs are of lithogenic origin.

Keywords: Incubation of the soil. Sequential extraction. Redox potential.

3.3 INTRODUÇÃO

A contaminação por elementos potencialmente tóxicos (EPTs) em solos e sedimentos tem se intensificado e se tornado cada vez mais recorrente em áreas urbanas. Isto ocorre devido ao aumento do uso de insumos químicos, da geração de efluentes e da capacidade de produção de resíduos de variadas classes. Como consequência disto, os rios e solos se tornam as principais matrizes ambientais afetadas por estes processos (LOUREIRO et al., 2012). Quando encontrados em elevadas concentrações, os EPTs podem interferir negativamente na produtividade agrícola, na biodiversidade de espécies vegetais e, consequentemente, na sustentabilidade ambiental do ecossistema, uma vez que a sua toxicidade pode ocasionar riscos potenciais à saúde humana e animal (UDDIN, 2017). De um modo geral, a toxicidade e amobilidade de EPTs está correlacionada com sua especiação química e ao modo como se encontram alocados nas frações reativas do solo, ou seja, presentes na solução, adsorvidos aos sítios de troca, ligados a complexos orgânicos e a óxidos, assim como na estrutura de minerais primários e secundários (OBASI et al., 2012). Segundo Fonseca et al., (2013) em solos e sedimentos, os EPTs podem se mover entre as diferentes frações reativas e assim se tornarem ambientalmente disponíveis. Dependendo da fração a qual estão alocados, podem representar um risco potencial de contaminação, uma vez que os elementos podem ser lixiviados para águas superficiais e subterrâneas, bem como ser absorvidos pelas plantas, favorecendo a entrada na cadeia alimentar e prejudicando a saúde humana e animal (SILVA; VITTI, 2008).

Apesar da dinâmica geoquímica que os EPTs desempenham no ambiente, é comum e recorrente que muitos estudos quantifiquem apenas o teor pseudo-total dos EPTs no solo. Todavia, este método de análise não revela, de fato, a capacidade de toxicidade do elemento químico, bem como não é capaz de indicar a disponibilidade para as plantas ou a mobilidade no solo, uma vez que o método não quantifica a concentração de EPTs nas diferentes frações reativas do solo (DUARTE et al., 2012). Ainda assim, agências ambientais como a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), adotam como método de avaliação da qualidade ambiental o uso de extrações ácidas a fim de determinar o teor pseudo-total dos EPTs. Como exemplo tem-se os métodos propostos pelo manual SW-846 com o uso de HNO₃-HCl (3050B) para sistema aberto e HNO₃-HCl (3051) para sistema fechado, (MELO et al., 2016).

No Brasil, o órgão responsável pelo estabelecimento de normas e padrões legais para o controle ambiental, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) propõe, por meio da Resolução nº 420 de 2009, que os métodos analíticos para avaliação de EPTs no solo sejam os mesmos estabelecidos pela EPA, sendo estes o USEPA 3050 ou USEPA 3051 (BRASIL, 2009). Com isto, para fins de qualidade ambiental, apenas o teor pseudo total dos EPTs é considerado, anulando a possibilidade de uma análise mais rigorosa para a avaliação da concentração ambientalmente disponível no solo e sedimentos, que de fato representam risco à saúde humana. Portanto, para uma compreensão mais realista do impacto ambiental que os EPTs causam em solos e sedimentos, se faz necessário o uso de procedimentos analíticos que atuem de modo seletivo na extração de metais pesados (CUONG; OBBARD, 2006). Neste contexto, a extração sequencial pode ser utilizada como metodologia padrão para esta investigação, a qual se baseia no uso de reagentes e concentrações que dissolvem gradativamente as diferentes frações reativas do solo, para determinar o teor de EPTs em cada uma destas frações e compreender a dinâmica destes elementos no sistema (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

Segundo Gleyzes et al. (2002), o método promove a dissolução, de modo sucessivo, das frações químicas e mineralógicas do solo e sedimentos, as quais retêm grande parte dos elementos metálicos no ambiente. Casali et al. (2008) complementa que o processo de solubilização da fase sólida é dependente do tempo de extração, da concentração dos reagentes, bem como da relação solo e solução, uma vez que tais fatores vão minimizar interferências da extração nas frações posteriores. Neste sentido, alguns detalhes devem ser pontuados em relação à metodologia de extração sequencial: (1) os EPTs ambientalmente disponíveis estão presentes na fração solúvel e trocável, logo, a capacidade de extração do reagente deve ser baixa a fim de que não dissolva a matriz mineral, como óxidos e minerais 1:1 e 2:1 (MELO et al., 2016); (2) Os métodos que utilizem extrações parciais, como por exemplo o proposto por Tessier et al. (1979), para análise das frações trocável, óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e residual, podem superestimar os teores extraídos da fração residual, devido ao acúmulo de metais durante a extração (DUARTE et al., 2012); (3) o processo de seletividade dos EPTs em uma determinada fração precisa ser realizado por um extrator que possua a capacidade de dissolver completamente cada fração reativa (KUMMER; MELO; BARROS, 2013).

Ao longo do tempo, pesquisas têm sido realizadas com foco na extração sequencial por diversos autores. Ao analisar a distribuição de EPTs em sedimentos nas diferentes fases sólidas, Tessier et al. (1979) observaram que o procedimento apresenta exatidão e pode simular diferentes condições ambientais. Shuman (1979), extraiu Zn, Mn e Cu das frações trocável, ligada a matéria orgânica e óxidos de ferro em solos, e concluiu que o método foi satisfatório, e que a fração orgânica foi a responsável por alocar a maior parte dos elementos analisados. Fonseca et al. (2013) utilizaram a metodologia para avaliar a variabilidade sazonal na dinâmica de EPTs em sedimentos. Os autores concluíram que a metodologia foi capaz de captar a variação de EPTs em diferentes frações reativas durante o período chuvoso através de um aumento na concentração da fase residual. Recentemente, Choleva et al. (2020), utilizaram a extração sequencial como método para estudar a mobilidade e a bioacessibilidade de nanopartículas metálicas em solos e observaram que os íons metálicos foram associados, em grande parte, à fração orgânica, indicando evidências sobre potencial de biodisponibilidade do método.

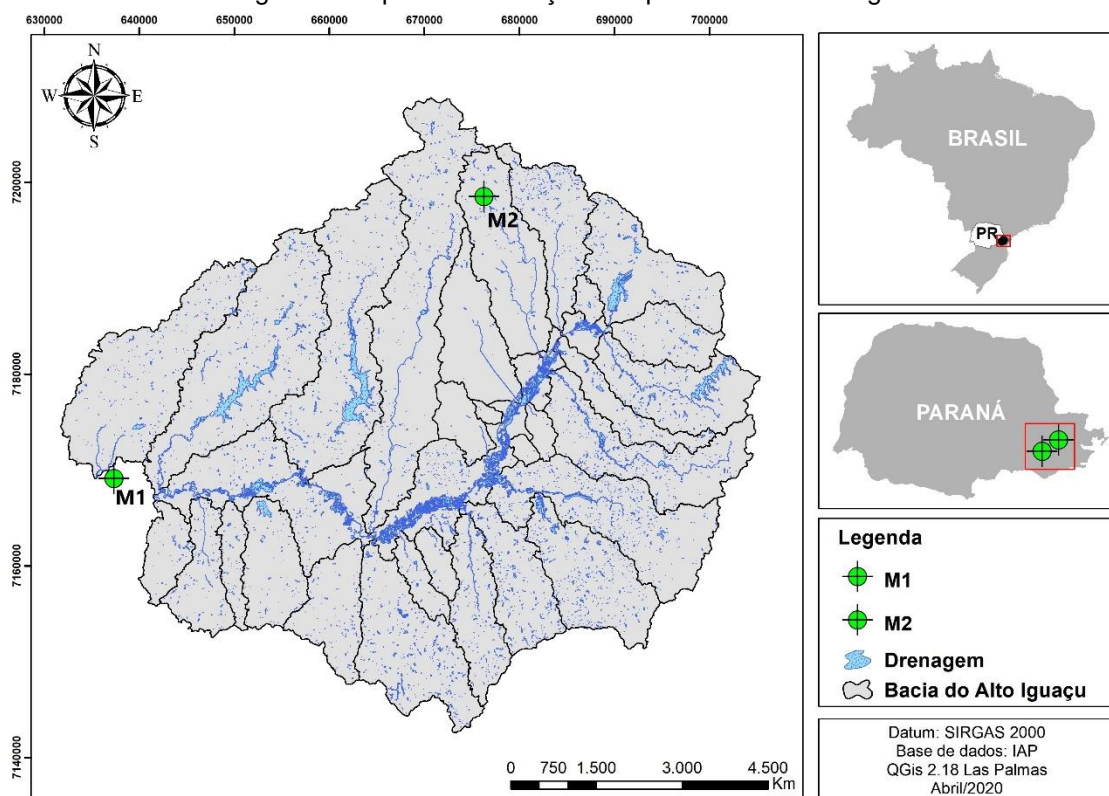
Neste contexto analítico e ambiental de avaliação de EPTs, o objetivo deste trabalho foi investigar a distribuição dos EPTs: cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V), arsênio (As) e cobre (Cu) nas diferentes frações reativas de amostras de solo hidromórfico da Bacia do Alto Iguaçu com atributos químicos e físicos distintos e submetido a condições de saturação total em laboratório.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Área de amostragem e caracterização das amostras

Para a realização deste trabalho, utilizou-se duas amostras de solo coletadas ao longo da bacia hidrográfica do Alto Iguaçu no ano de 2018. O procedimento de coleta, identificação e metodologia para caracterização química e física destas amostras foram apresentados no Capítulo 1. As amostras foram denominadas de M8S e R1S, entretanto, para este capítulo adotou-se uma nova nomenclatura, M1 e M2, respectivamente. A amostra M1 foi coletada no município de Balsa Nova na latitude 25°35'21"S e longitude 49°37'57"W, e a amostras M2 pertence a área Almirante Tamandaré, sob latitude 25°19'10"S e longitude 49°14'55"W, região metropolitana de Curitiba, no Estado do Paraná, como mostra o mapa na Figura 8.

Figura 8: Mapa de localização dos pontos de amostragem



FONTE: O autor (2020)

A escolha das amostras M1 e M2 para a realização do experimento foi realizada com base nos atributos químicos e físicos, disponíveis na Tabela 5. Os principais atributos que diferem as amostras selecionadas são o teor de carbono, argila, pH e material de origem. A amostra M1 possui $13,75 \text{ g kg}^{-1}$ de carbono, enquanto que M2 possui $61,49 \text{ g kg}^{-1}$. De modo semelhante, o teor de argila em M1 é inferior em relação a M2, sendo estes $274,30 \text{ g kg}^{-1}$ e $462,70 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente. Além disto, destaca-se também, a diferença entre os valores de pH entre as amostras, sendo M1 de caráter ácido, apresentando pH no valor de 4,72. Enquanto M2 possui caráter neutro, com o pH registrado em 7,46. Outro fator responsável pela escolha das amostras é quanto ao material de origem. A amostra M1 é originária da Formação Guabirotuba e M2 está sob uma litografia diferente, com influência do complexo Gnáissico-Migmatítico.

Apesar das diferenças apontadas entre as amostras, é importante ressaltar que ambas se encontram na bacia hidrográfica do Alto Iguaçu, em condição suscetível à alagamento, por conseguinte, saturação total do solo, em situações com elevados índices pluviométricos que no ano de 2018 foi de 1293,9 milímetros. Logo, a escolha

destas amostras para a realização do experimento em laboratório foi feita para compreender como os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) estão distribuídos entre as frações reativas do solo em situações de saturação total em amostras com atributos químicos e físicos distintos.

Tabela 6: Caracterização das amostras M1 e M2

Amostras	pH	C	N	C/N	ARG
		g kg ⁻¹			g kg ⁻¹
M1	4,7	13,8	1,2	11,7	274,3
M2	7,5	61,5	2,2	27,9	462,7

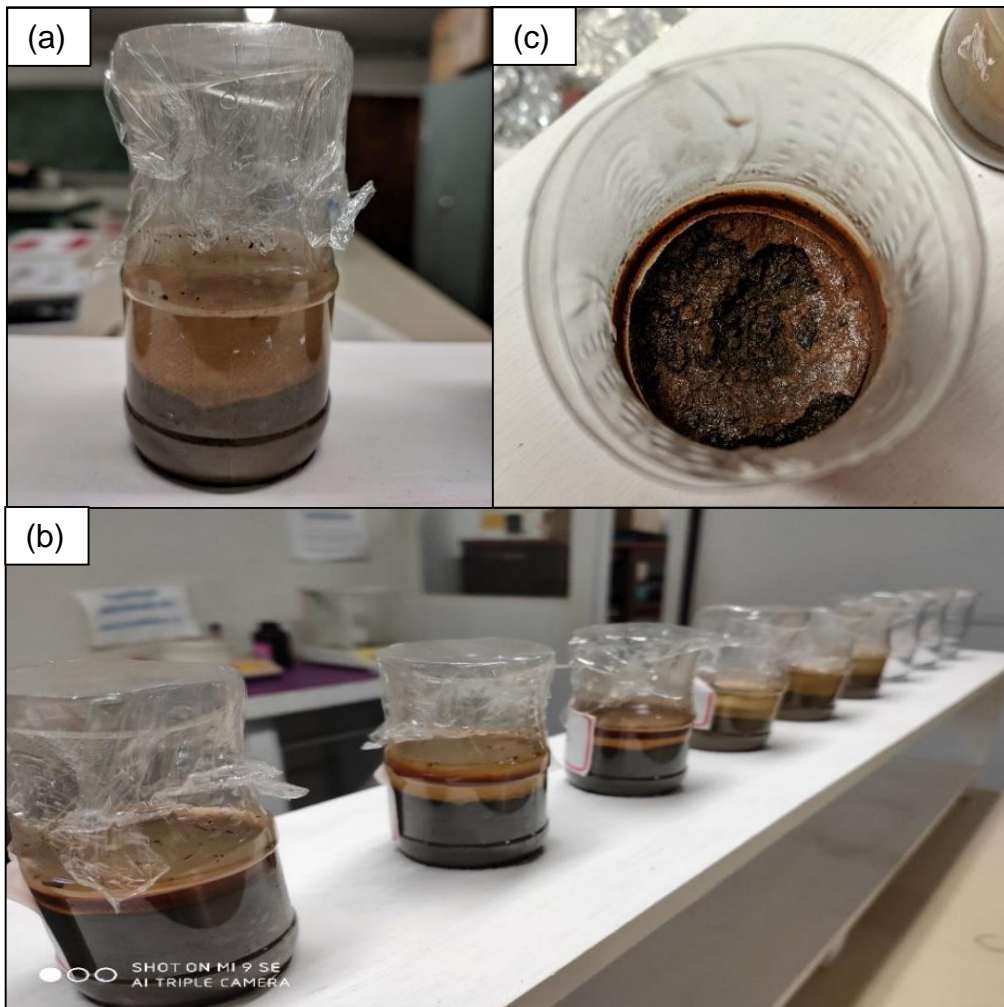
FONTE: O Autor (2020).

3.4.1 Experimento em laboratório

O objetivo do experimento foi incubar duas amostras de solo, M1 e M2, em uma condição de saturação total por água, e com isto, simular o processo de alagamento que ocorre em solos hidromórficos. Entretanto, antes do início do experimento foi realizado o processo de extração sequencial para avaliar como os EPTs estão alocados nas frações reativas do solo. Para a realização da incubação do solo, utilizou-se recipientes de Polietileno Tereftalato (PET) em suporte de madeira confeccionado para este procedimento (Figura 9b), bem como lâ de vidro para ser um meio de filtro para drenagem da água após o término do experimento. O experimento foi conduzido em triplicata e em cada recipiente foram inseridos 100 gramas de solo, bem como água ultrapura suficiente para a formação de lâmina d'água e saturação total do solo. Além disso, em cada recipiente foi utilizado filme laminado com objetivo de proporcionar uma barreira para a entrada de oxigênio, objetivando simular um ambiente mais próximo do anaeróbico (Figura 9a).

As amostras de solo estiveram incubadas por 90 dias e durante todo período do experimento o potencial redox (Eh) foi monitorado semanalmente por meio de um sensor de oxirredução (ORP) com bulso sensor de fio de platina e eletrólito de referência KCl 3 mols. Após a incubação do solo, a água foi drenada (Figura 9c) e então realizou-se uma nova extração sequencial a fim de avaliar se houve deslocamento dos EPTs entre as frações.

Figura 9: Experimento de incubação do solo



FONTE: O autor (2019).

3.4.2 Extração Sequencial

Para a extração sequencial dos EPTs nas diferentes frações do solo, foi utilizada a metodologia proposta por Mann e Ritchie (1993), com adaptações propostas por Melo et al. (2001a, 2001b). Em cada etapa de extração os seguintes procedimentos em comum foram realizados: 1) as amostras foram secas em estufa durante 12 horas, com temperatura de 105 °C; 2) a pesagem das amostras foi obtida em balança de precisão; 3) entre extrações, as amostras foram lavadas com água ultrapura e com solução de carbonato de amônio ((NH₄)₂CO₃) a 0,5 mol L⁻¹, assim como o resíduo foi centrifugado a 3500 rpm por cinco minutos para coleta do sobrenadante (extrato); 4) os extratos foram acidificados com HNO₃ até atingirem 3% de concentração, para evitar processos de deterioração; 6) o resíduo de cada extração foi seco em estufa por 24h a 40°C; 7) os extratos foram armazenados em frascos apropriados de polietileno e os teores analisados no Espectrômetro Óptico de Emissão com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP/OES) da marca Varian, modelo 720-ES (KRUMMER et al., 2011).

Avaliou-se as seguintes frações: solúvel, trocável, ligada a matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio amorfos, óxidos de alumínio e minerais 1:1 e a residual. A extração e a determinação dos EPTs em cada fração reativa do solo ocorreram da seguinte forma: Fração solúvel: adicionou-se alíquotas de 2g em tubos de centrífuga com capacidade de 100 ml, assim como 20 ml de água ultrapura em cada tubo para proceder à agitação em agitador horizontal a 180 rpm por 30 minutos. Fração trocável: adicionou-se 20 ml de solução de Ca(NO₃)₂ 0,5 mol L⁻¹ em cada tubo contendo o resíduo da etapa anterior, após 1 hora de agitação horizontal e centrifugação, o sobrenadante foi armazenado em frasco. Nesta etapa, o sedimento foi ressuspensionado com 10 ml de água ultrapura para lavagem, centrifugado novamente e o sobrenadante descartado. O sedimento final (resíduo B1) foi seco em estufa por 24h a temperatura de 40°C para seguir na etapa posterior.

Fração ligada à matéria orgânica: 6 ml de solução de hipoclorito de sódio 0,7 mol L⁻¹ foram adicionados ao tubo de centrífuga contendo o resíduo B1, que então foi ressuspensionado e disposto em banho-maria a 90°C por 30 minutos. Após, o material foi centrifugado e o sobrenadante armazenado em frasco. Para lavagem e secagem do sedimento final (resíduo C1) utilizou-se o mesmo procedimento adotado para a fração trocável.

Fração ligada aos óxidos de ferro e alumínio amorfos: nos tubos de centrífuga contendo o resíduo C1 foram adicionados 40 ml de solução de oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido oxálico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido ascórbico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O material passou por agitação em agitador horizontal a 180 rpm durante 4 horas, sob proteção da luz. Posteriormente foi centrifugado como nas frações anteriores, e o sobrenadante foi armazenado em frasco âmbar. O procedimento de lavagem e a posterior secagem do sedimento (resíduo D1) foi o mesmo descrito nas frações anteriores. Fração ligada aos óxidos de alumínio e minerais 1:1: ao mesmo tubo de centrífuga da etapa anterior foram adicionados 40 ml de NaOH $1,25 \text{ mol L}^{-1}$. O material foi levado a banho-maria à 75°C por 60 minutos. A amostra foi centrifugada e posteriormente lavada de modo que o sobrenadante foi armazenado. O sedimento (resíduo E1) passou por secagem conforme já descrito anteriormente. Fração residual: em béqueres de Teflon, foram colocados 0,25 g do resíduo E1, 4 ml de HNO_3 concentrado, 3 ml de HF concentrado e 1 ml de H_2O_2 (30%). O béquer foi fechado e o material foi inserido no forno de micro-ondas para iniciar a digestão ácida durante 30 minutos. Após resfriamento, o material foi filtrado e o extrato armazenado.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os EPTs analisados antes da realização do experimento não apresentaram teores ambientalmente disponíveis elevados, isto é, a concentração nas frações solúvel e trocável foi reduzida (Tabela 7). Na fração solúvel, houve detecção apenas para o Cu no valor de $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ para M1 e M2, assim como o Ni que registrou $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ para M1. De modo semelhante, na fração trocável foi possível quantificar teores de As, Cu, Ni e Pb, entretanto, apenas o Ni foi apresentou concentração superior a 1 mg kg^{-1} .

As baixas concentrações nestas frações estão de acordo com o esperado, uma vez que a concentração total encontrada de EPTs, por meio do somatório das frações (Tabela 7), estão abaixo do estipulado pela Resolução CONAMA nº 420/09, logo, não há indícios de contaminação (BRASIL, 2009). Todavia, em solos contaminados, como por exemplo pela atividade de mineração, a concentração ambientalmente disponível pode representar sérios riscos à saúde humana e ambiental. Kumer et al. (2011) trabalhou com solos de áreas de mineração e obteve concentrações de $30,7 \text{ mg kg}^{-1}$ e $903,6 \text{ mg kg}^{-1}$ na fração trocável. Com isto, tem-se

que a biodisponibilidade de EPTs é favorecida quando a concentração total se encontra acima dos valores de referência de qualidade.

Em relação às formas mais estáveis dos EPTs no solo (adsorvido na matéria orgânica, óxidos de Fe e Al, óxidos de Al e minerais 1:1 e fração residual), observou-se maior associação com a fração residual, seguido pela matéria orgânica e óxidos para todos os EPTs avaliados (Tabela 7). Esta ordem de alocação dos EPTs estabelece um padrão crescente de estabilidade, uma vez que a retenção de EPTs é maior de acordo com a difusão do cátion para o interior da estrutura, rearranjo de íons e cristalinidade do mineral (BECKETT, 1989). Segundo Fonseca et al. (2013), quando os EPTs são de origem antrópica, são extraídos nas primeiras etapas da extração sequencial, enquanto EPTs de origem litogênica são percebidos na última etapa da extração devido à forte associação com a fração residual. Marrugo-Negrete et al. (2017) destaca ainda que nesta fração os EPTs são considerados indisponíveis ambientalmente, uma vez que os mesmos estão ligados aos minerais como parte da estrutura cristalina e por isso é muito improvável que sejam disponibilizados.

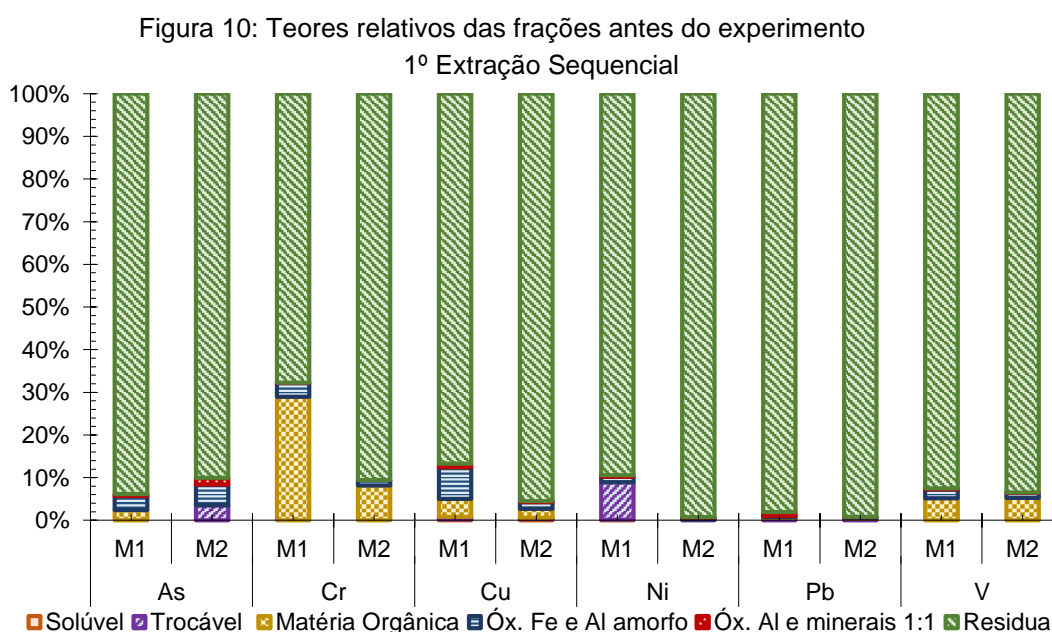
Tabela 7: Teores obtidos antes do experimento⁽¹⁾

1º Extração Sequencial (mg kg⁻¹)							
Amostras	Solúvel	Trocável	Matéria orgânica	Ox. Fe e Al amorfo	Ox. Al e minerais 1:1	Residual	Total Extração
As							
M1	nd	nd	0,06	0,08	0,01	2,35	2,51
M2	nd	0,07	nd	0,10	0,03	1,79	1,99
Cr							
M1	nd	nd	7,88	0,90	0,01	18,46	27,25
M2	nd	nd	1,78	0,27	nd	19,67	21,72
Cu							
M1	0,04	0,12	0,80	1,41	0,16	16,56	19,10
M2	0,04	0,05	0,33	0,26	0,04	15,14	15,86
Ni							
M1	0,02	1,54	nd	0,22	0,06	15,58	17,43
M2	nd	0,04	nd	0,09	0,01	19,65	19,80
Pb							
M1	nd	0,07	0,02	0,04	0,10	11,15	11,37
M2	nd	0,03	0,01	0,02	0,01	9,21	9,29
V							
M1	nd	nd	3,21	1,29	0,13	57,29	61,91
M2	nd	nd	2,68	0,63	0,04	48,04	51,39

⁽¹⁾ Extrações sequenciais: Solúvel (H₂O), Trocável (Ca(NO₃)₂), Matéria Orgânica (Hipoclorito de Sódio), Óxidos de Fe e Al amorfos (Oxalato de Amônio), Óxidos de Al cristalinos e minerais secundários filossilicatados (1:1) (NaOH 1,25 mol.L⁻¹), Residual (HF/HNO₃/H₂O₂). nd = teor não detectado, limite de detecção=0,01.

FONTE: O autor (2020).

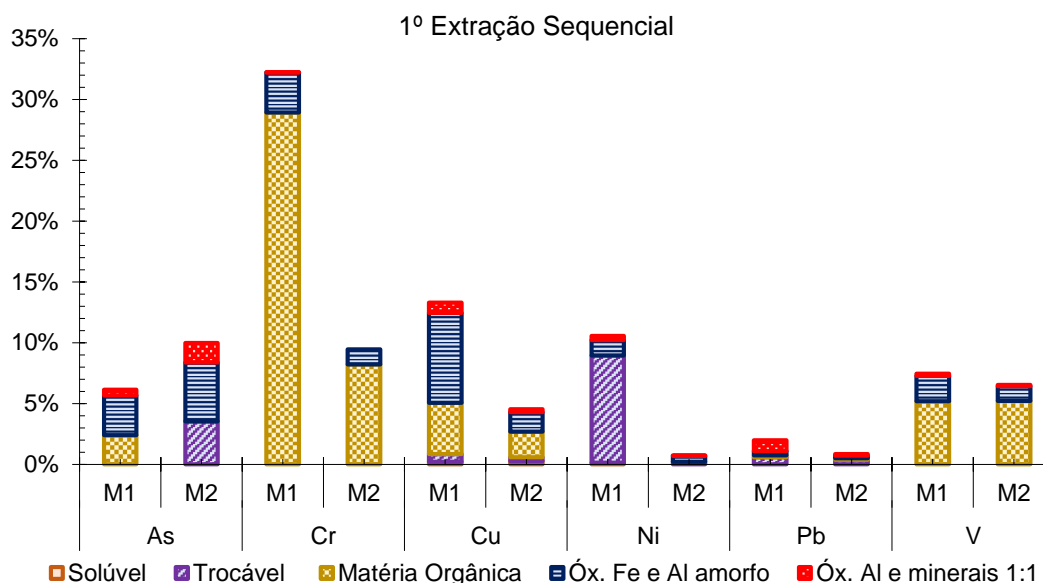
Desta forma, levando em consideração a contribuição percentual que cada fração representa em relação ao total extraído (Figura 10), é possível observar que os EPTs estão alocados, preferencialmente, na fração residual, com percentual acima de 90% para maioria dos EPTs, com exceção do Cr na amostra M1, onde aproximadamente 30% esteve adsorvido a matéria orgânica. Destaca-se ainda, a fração trocável para o Ni na amostra M1, onde aproximadamente 8% da concentração registrada se encontrava na fração trocável. Com isto, o Ni, dentre todos os EPTs analisados, é o que apresenta maior potencial de biodisponibilidade. De acordo com a Figura 10 de distribuição percentual dos EPTs nas frações reativas das amostras M1 e M2, é possível observar que a alocação preferencial dos EPTs obedeceu a seguinte ordem: residual > matéria orgânica > óxidos de Fe e Al amorfos > trocável > óxidos de Al e minerais 1:1 > solúvel.



FONTE: O autor (2020).

A fim de visualizar de um modo mais amplo a distribuição de EPTs nas frações reativas do solo, optou-se por elaborar um gráfico com a contribuição porcentual de cada EPT sem a fração residual, predominante conforme já apresentado, na Figura 11. A partir disto, é possível verificar como a matéria orgânica se destaca como sendo a fração preferencial para adsorção dos EPTs, principalmente na amostra M1.

Figura 11: Teores relativos antes do experimento e sem a fração residual



FONTE: O autor (2020).

Ao avaliar os EPTs ligados aos óxidos de Fe e Al amorfo tem-se que o As teve 3,27% de sua concentração total alocada nesta fração na amostra M1 e 4,84% na amostra M2. Destaca-se também o Cu que na amostra M1 teve 7,41% do seu teor presente nesta fase. O processo de adsorção destes elementos ocorre por meio de ligações covalentes através da formação de esfera interna, em estrutura fechada na superfície dos óxidos em ligação do cátion com o oxigênio da superfície mineral ocasionando na redução de trocas de EPTs com cátions comumente presente no solo como Ca^{2+} e Mg^{2+} proporcionando uma diminuição dos teores de EPTs na solução do solo. Entretanto na presença de óxidos amorfos os EPTs são adsorvidos na forma trocável, podendo ser alterado para formas covalentes com o tempo (UDDIN, 2017). Assim, os óxidos amorfos estão retendo o As e Cu e impedindo a adsorção nos óxidos de Al e minerais 1:1, uma vez que nesta fração o As teve 0,48% e 1,61% do seu teor retido nas amostras, respectivamente, M1 e M2, enquanto o Cu teve 0,84% presente nesta fase em M1. Além disso, Soon & Bates (1982) identificaram que compostos como Fe e Al amorfos possuem uma ordem de seletividade de adsorção que prioriza o Cu, fato este observado neste estudo uma vez que o Cu foi o principal elemento presente na fração.

Dentre os EPTs avaliados, o Cr se destaca nas amostras M1 e M2 pela concentração alocada na fração orgânica. Na amostra M1 de 28,9% de Cr está ligado à fração orgânica, enquanto que em M2 este valor é de aproximadamente 8,21%. A

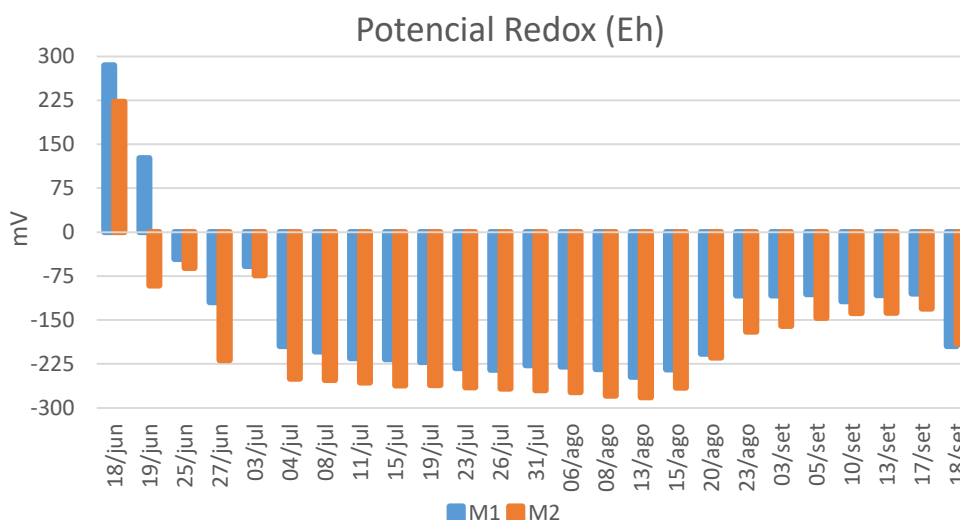
matéria orgânica possui elevada afinidade por EPTs devido a sua constituição por grupos fenólicos e carboxílicos que atua como agente complexante do EPTs na solução do solo, sendo capaz de regular a disponibilidade de EPTs no solo (STEVENSON, 1977). Segundo Coringa et al. (2016), EPTs são capazes de formar complexos estáveis com as substâncias húmicas, sendo então um importante adsorvente de EPTs, o autor destaca ainda em seu trabalho, que o Cr foi o principal elemento alocado na fração, com aproximadamente 34% do total, ressaltando a preferência na formação de complexos com este elemento. Destaca-se também o Ni, que na amostra M1 apresentou um percentual de aproximadamente 10% do total alocado na fração trocável. Avaliando a especiação de EPTs em sedimentos, Li et al. (2007) também constataram uma maior dissolução de Ni na fração residual, seguido também de aproximadamente 10% na fração trocável.

Durante a realização do experimento o potencial redox (Eh) chegou a atingir valores de -225 mV para a amostra M1, enquanto que a amostra M2 obteve uma redução maior e alcançou resultados próximos a -300 mV (Figura 12). É possível observar ainda, que a saturação ocasionou grande redução do Eh, uma vez que no início do experimento o potencial redox estava positivo com valores acima de +200 mV e por fim alcançou valores anóxicos. (NASCIMENTO; BERBERT; RIBEIRO, 2018). Quando às medições de Eh, estas resultaram em valores positivos, indicando uma condição de oxidação, observado nos dois primeiros dias de incubação para a amostra M1 e apenas um dia para a amostra M2. O potencial redox em solos tende a apresentar variações de elevadas amplitudes, influenciado por ciclos diários, além disso, quando o solo é submetido à condições de saturação, como o alagamento induzido no experimento, o Eh é rapidamente reduzido, alcançando uma estabilização alguns dias após a saturação (HUSSON, 2013).

Analizando a redução do potencial redox (Figura 12), a amostra M1 é mais oxidada no início do experimento, influenciada pelo menor teor de material orgânico e relação C/N maior, logo menor produção de elétrons, esse comportamento em M2 segue com maior facilidade em reduzir devido menor C/N. Após 15 dias do início do experimento ocorre uma estabilização dos valores de Eh, em ambas amostras, durante as medições do dia 04 de julho à 13 de agosto, quando então o Eh voltou a subir, possivelmente, devido a decomposição da matéria orgânica que reduziu o oxigênio que entrou pelo o filme laminado. Ao compararem a redução de Eh em um solo a 70% da capacidade de campo com outro em condição de total saturação por

água, Lima et al. (2012) observaram que em 10 semanas de experimento as maiores reduções de Eh ocorreram no solo saturado, atingindo valores negativos, resultado semelhante observado neste estudo.

Figura 12: Medições do potencial redox ao longo da realização do experimento



FONTE: O autor (2020).

Alterações de Eh são decisivas para mobilidade, especiação química e disponibilidade ambiental de EPTs (GUILHERME et al., 2005). Além disto, Silva et al. (2015) observaram um aumento significativo na disponibilidade de Zn e Cu após 61 dias de alagamento induzido em laboratório. Os autores destacaram ainda que a intensificação do processo de redução ocasionou também a elevação da concentração de Fe e Mn a níveis tóxicos para as plantas.

Em oposição às pesquisas mencionadas, o processo de incubação das amostras de solo em laboratório com redução do Eh durante o período de 90 dias, não ocasionou aumentos dos teores nas frações solúvel em nenhum dos EPTs avaliados na segunda extração sequencial, à exceção do Cu, que apresentou um aumento de $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$ comparado à concentração registrada na primeira extração sequencial (Tabela 8).

Tabela 8: Teores obtidos após o experimento⁽²⁾

2º Extração Sequencial (mg.kg⁻¹)							
Amostras	Solúvel	Trocável	Matéria orgânica	Óx. Fe e Al amorfo	Óx. Al e minerais 1:1	Residual	Total Extração
As							
M1	nd	nd	nd	0,09	0,05	2,34	2,49
M2	0,03	nd	0,03	0,06	0,02	1,76	1,89
Cr							
M1	0,01	0,01	2,43	0,86	0,02	53,78	57,10
M2	0,00	0,01	0,78	0,20	nd	23,00	24,00
Cu							
M1	0,13	0,10	0,67	1,04	0,19	16,58	18,71
M2	0,13	0,07	0,29	0,28	0,05	17,07	17,90
Ni							
M1	0,02	0,71	0,01	0,18	0,05	26,86	27,83
M2	0,00	0,04	0,00	0,05	0,01	15,58	15,69
Pb							
M1	nd	nd	nd	0,01	0,23	17,74	17,98
M2	0,01	nd	nd	0,01	0,09	10,77	10,89
V							
M1	0,01	nd	0,01	1,06	0,15	54,66	55,89
M2	0,02	nd	0,04	0,53	0,04	58,31	58,93

⁽²⁾ Extrações sequenciais: Solúvel (H₂O), Trocável (Ca(NO₃)₂), Matéria Orgânica (Hipoclorito de Sódio), Óxidos de Fe e Al amorfos (Oxalato de Amônio), Óxidos de Al cristalinos e minerais secundários filossilicatados (1:1) (NaOH 1,25 mol.L⁻¹), Residual (HF/HNO₃/H₂O₂). nd = teor não detectado, limite de detecção=0,01.

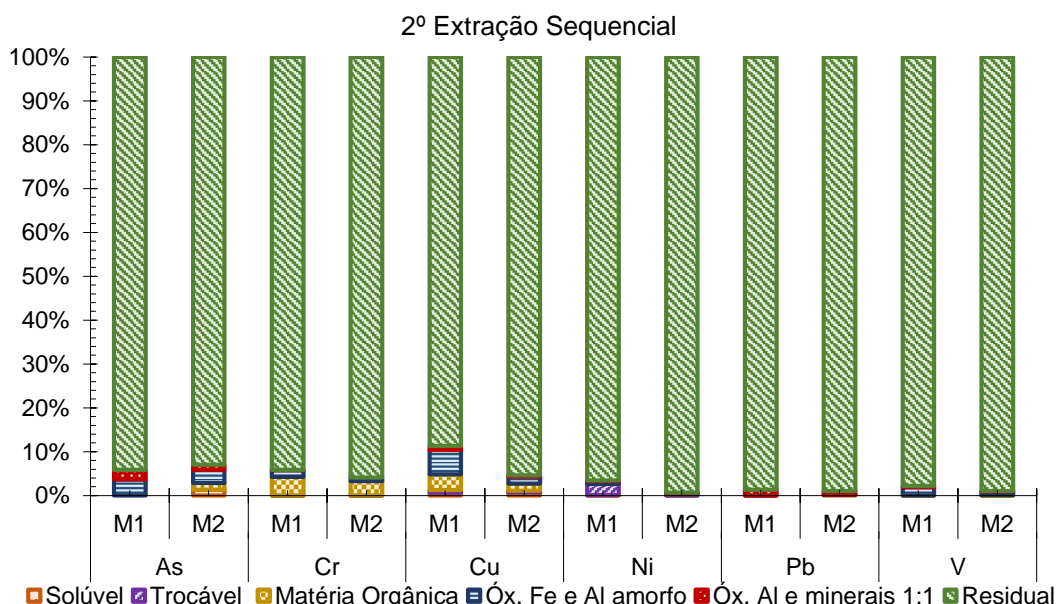
FONTE: O autor (2020).

Comparando os percentuais de distribuição de EPTs nas frações reativas, antes e após o experimento, tem-se que houve um aumento dos EPTs na fração residual (de 91 para 96%, aproximadamente) (Figura 13), com consequente redução da concentração de EPTs nas demais frações reativas. A baixa variação encontrada na alocação dos EPTs nas frações reativas do solo, antes e após o experimento, pode ser atribuída às reduzidas concentrações dos teores pseudo-totais, as quais desfavoreceram a transferência de massa de EPTs para outras frações. O resultado indica ainda que apesar da condição redutora em que o solo foi submetido, houve concentração na fase residual, confirmando a origem litogênica dos EPTs, verificada previamente à realização do experimento.

Lima et al. (2012) avaliaram a mobilidade de Ba em amostras de solo com diferentes saturações, e sob diferentes doses do elemento aplicado no solo. Como resultado, os autores identificaram que apenas na maior dose aplicada, de cerca de 3000 mg.kg⁻¹, ocorreram aumentos significativos nas frações biodisponíveis, isto é, a fração solúvel e trocável. Diante disto, é possível inferir que, se o solo da bacia do Alto Iguaçu, utilizado no experimento de incubação, apresentasse elevadas concentrações pseudo totais ou até mesmo alta contaminação, isto é, teores acima da resolução

CONAMA nº 420/09, a mobilidade dos metais poderia ter sido observada nas frações reativas após o experimento.

Figura 13: Teores relativos das frações após o experimento



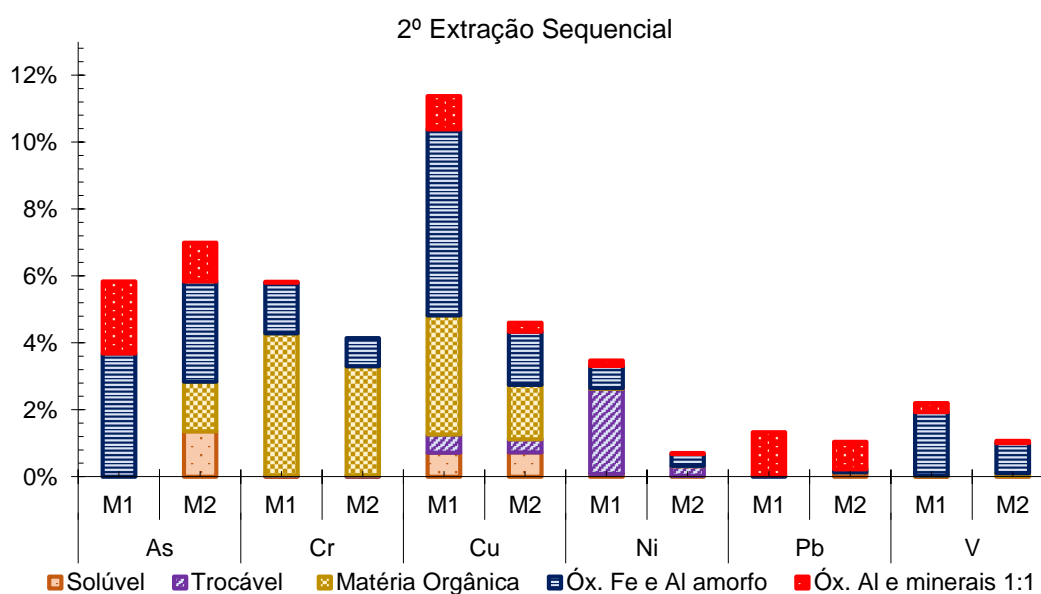
FONTE: O autor (2020).

A baixa variação encontrada na alocação dos EPTs nas frações reativas do solo, antes e após o experimento, pode ser atribuída às reduzidas concentrações dos teores pseudo-totais, as quais desfavoreceram a transferência de massa de EPTs para outras frações. O resultado indica ainda que apesar da condição redutora em que o solo foi submetido, houve concentração na fase residual, confirmando a origem litogênica dos EPTs, verificada previamente à realização do experimento. Lima et al. (2012) avaliaram a mobilidade de Ba em amostras de solo com diferentes saturações, e sob diferentes doses do elemento aplicado no solo. Como resultado, os autores identificaram que apenas na maior dose aplicada, de cerca de 3000 mg.kg⁻¹, ocorreram aumentos significativos nas frações biodisponíveis, isto é, a fração solúvel e trocável. Diante disto, é possível inferir que, se o solo da bacia do Alto Iguaçu, utilizado no experimento de incubação, apresentasse elevadas concentrações pseudo totais ou até mesmo alta contaminação, isto é, teores acima da resolução CONAMA nº 420/09, a mobilidade dos metais poderia ter sido observada nas frações reativas após o experimento. Logo, o resultado da segunda extração sequencial apresentaria

variabilidade, ou seja, a distribuição de EPTs poderia ter sido modificada nas frações reativas, entretanto, houve predomínio de alocação de EPTs na fração residual. Neste contexto, é possível definir a ordem de preferência de alocação dos EPTs nas diferentes frações reativas do solo, após o experimento: residual > óxidos de Fe e Al amorfo > matéria orgânica > óxido Al e minerais 1:1 > trocável > solúvel.

O gráfico sem a fração residual referente à segunda extração pode ser visualizado na Figura 14. Conforme já mencionado, a fração residual foi onde os EPTs estiveram alocados em maior proporção, justificando a elaboração desta figura para que seja possível avaliar a distribuição dos EPTs nas demais frações reativas.

Figura 14: Teores relativos após o experimento e sem a fração residual



FONTE: O autor (2020).

A partir da Figura 14 é possível verificar que baixos teores de EPTs estiveram alocados nas demais frações reativas do solo. Como exemplo tem-se o Pb com menos de 2% ligado aos óxidos de Al e minerais 1:1. Ainda assim, comparado à 1ª extração sequencial, tem-se no Cr a principal redistribuição de EPTs. Após o experimento o teor de Cr na fração orgânica reduziu em 24,6% em M1 e 4,9% em M2.

Diferentemente do resultado encontrado neste trabalho, Ramos (2015) ao avaliar a associação do Cr nas frações reativas do solo por meio de experimento de incubação por 30 dias, observou o mesmo resultado antes e após a incubação, isto é, a preferência do Cr pela fração orgânica, seguido pela fração residual. O autor aponta

ainda que o resultado apresentado pela matéria orgânica comprova a capacidade desta fração de se complexar a cátions metálicos.

3.6 CONCLUSÕES

A distribuição dos elementos potencialmente tóxicos, em condição natural, isto é, antes da realização do experimento demonstrou que a fração residual foi a preferencial na alocação de EPTs.

A incubação e saturação total do solo durante a condução do experimento, bem como a redução do potencial redox, não resultou em significativas mobilizações dos teores de EPTs nas frações reativas do solo.

A fração residual seguiu sendo a preferencial na alocação de EPTs após a realização da segunda extração sequencial. Tal resultado indica que os EPTs são de origem litogênica.

3.7 REFERÊNCIAS

BECKETT, P. H. T. The Use of Extractants in Studies on Trace Metals in Soils, Sewage Sludges, and Sludge-Treated Soils. In: [s.l.] Springer, New York, NY, 1989. p. 143–176.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA, nº 420. **Diário Oficial da União nº 249**, v. 2013, p. 81–84, 2009.

CASALI, C. A. et al. Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 32, n. 4, p. 1479–1487, jul. 2008.

CHOLEVA, T. G. et al. Development of a sequential extraction and speciation procedure for assessing the mobility and fractionation of metal nanoparticles in soils. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114407, 1 ago. 2020.

CORINGA, J. DO E. S. et al. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 46, n. 2, p. 161–174, 1 abr. 2016.

CUONG, D. T.; OBBARD, J. P. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure. **Applied Geochemistry**, v. 21, n. 8, p. 1335–1346, 1 ago. 2006.

DUARTE, A. P. et al. Changes in the forms of lead and manganese in soils by passage through the gut of the tropical endogeic earthworm (*Pontoscolex corethrurus*). **European Journal of Soil Biology**, v. 53, p. 32–39, 2012.

FONSECA, E. M. et al. Stormwater impact in Guanabara Bay (Rio de Janeiro): Evidences of seasonal variability in the dynamic of the sediment heavy metals. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 130, p. 161–168, 2013.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 6–7, p. 451–467, 7 jun. 2002.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-Traço Em Solos E Sistemas Aquáticos. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 27, n. 3, p. 345–390, 2005.

HUSSON, O. **Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: A transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy** *Plant and Soil* Springer, , 8 set. 2013.

KRUMMER, L. et al. Extrações sequenciais de Chumbo e Zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 35, n. 4, p. 2005–2018, 2011.

KUMMER, L.; MELO, V. DE F.; BARROS, Y. J. Chumbo e zinco na estrutura de componentes orgânicos e minerais de solos. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 37, n. 2, p. 438–449, 2013.

LI, Q. S. et al. Heavy metals in coastal wetland sediments of the Pearl River Estuary, China. **Environmental Pollution**, v. 149, n. 2, p. 158–164, 2007.

LIMA, E. S. A. et al. Absorção de bário por plantas de arroz (*Oryza sativa* L.) e mobilidade em solo tratado com baritina sob diferentes condições de potencial redox. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1746–1751, 2012.

LOUREIRO, D. et al. Distribuição dos metais pesados em sedimentos da lagoa Rodrigo de Freitas. **Oecologia Australis**, v. 16, n. 3, p. 353–364, 2012.

MANN, S. S.; RITCHIE, G. S. P. The influence of pH on the forms of cadmium in four West Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 31, n. 3, p. 255–270, 1993.

MARRUGO-NEGRETTE, J.; PINEDO-HERNÁNDEZ, J.; DÍEZ, S. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. **Environmental Research**, v. 154, p. 380–388, 2017.

MELO, V. F. et al. Chemical and Mineralogical Properties of Kaolinite-Rich Brazilian Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, n. 4, p. 1324, 2001a.

MELO, V. F. et al. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 1, p. 19–32, mar. 2001b.

MELO, V. F. et al. Relationship between heavy metals and minerals extracted from soil clay by standard and novel acid extraction procedures. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 12, p. 668, 15 dez. 2016.

NASCIMENTO, D. C.; BERBERT, C. P.; RIBEIRO, B. T. Electrochemical attributes of water from Cerrado wetlands (Veredas), Triângulo Mineiro region, Brazil. **Revista Ciencia Agronomica**, v. 49, n. 1, p. 11–21, 2018.

OBASI, N. A. et al. Assessment of physico-chemical properties and heavy metals bioavailability in dumpsites along Enugu-port Harcourt Expressways, South-east, Nigeria. **Asian Journal of Applied Sciences**, v. 5, n. 6, p. 342–356, 2012.

RAMOS, R. L. [UNIFESP]. **Estudo do comportamento geoquímico do cromo (III) e (VI) no solo**. [s.l.] Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), 7 ago. 2015.

SHUMAN, L. M. Zinc, manganese, and copper in soil fractions. **Soil Science**, v. 127, n. 1, p. 10–17, 1979.

SILVA, G. R. DA et al. Eletrochemical changes in Gleysol of the Amazon estuary. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 58, n. 2, p. 152–158, 2015.

SILVA, M. L. D. S.; VITTI, G. C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1385–1391, 2008.

SOON, Y. K.; BATES, T. E. Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants. **Journal of Soil Science**, v. 33, n. 3, p. 477–488, 1982.

STEVENSON, F. J. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method. **Soil Science**, v. 123, n. 1, p. 10–17, 1977.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438–462, 15 jan. 2017.

4 CONCLUSÃO GERAL

A caracterização do solo da bacia do Alto Iguaçu quanto aos teores de elementos potencialmente tóxicos demonstrou que as concentrações estão abaixo dos valores estipulados pela Resolução CONAMA nº 420/09, logo, não pode ser considerado como contaminado, apesar da intensa ocupação industrial observada, bem como o visível acúmulo de resíduos identificado ao longo dos pontos de coleta.

Ainda assim, o elemento cobre ultrapassou o valor de prevenção estipulado na resolução supracitada, e com base na mesma, foi possível classificar o solo em estudo como Classe 3.

O monitoramento dos EPTs durante dois anos resultou em significativas diferenças entre os períodos. No ano de 2017 os teores de EPTs avaliados obtiveram elevada correlação entre si, apesar da concentração ter sido inferior a 2018, indicando que possuem a mesma origem. Todavia, em 2018 as concentrações superiores detectadas de EPTs não se correlacionaram como no ano anterior, apontando então para que no referido ano houvesse uma fonte incomum entre os elementos.

O processo de coleta, entre sedimento de margem e solo, fator balizador neste trabalho, não resultou em diferenças entre os teores de EPTs. Acreditava-se que a saturação permanente do solo, seguido da redução do potencial redox e formação de um ambiente redutor fossem ocasionar em diferenças nos teores de EPTs, entretanto o mesmo não ocorreu.

O experimento de alagamento de duas amostras de solo, realizado no segundo capítulo, corroborou com o resultado encontrado no primeiro, ou seja, a saturação do solo, seguido da intensa redução do potencial redox, não ocasionou em redistribuições significativas entre as frações reativas do solo. Tal fato foi comprovado quando antes e depois do experimento a fração de maior concentração de EPTs foi a residual. O experimento também foi capaz de demonstrar que os EPTs detectados são de origem litogênica, pois estão alocados, preferencialmente, na fração residual.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A bacia do Alto Iguaçu, conforme apresentado neste trabalho, é composta por 30 sub bacias e grande parte de toda sua extensão está intensamente ocupada e utilizada pelo uso urbano e industrial. Além disto, na realização desta pesquisa observou-se a deficiência de trabalhos destinados a estudar os efeitos dos usos e ocupações na qualidade do solo.

Diante disto, é clara a necessidade de que mais pesquisas sejam direcionadas para a avaliação ambiental do solo da bacia, a fim de determinar os valores de referência de qualidade (VRQs) ou valores de *background* para os elementos potencialmente tóxicos (EPTs), pois desta forma será possível avaliar de modo mais preciso se as concentrações destes elementos são oriundas do material de formação ou referem-se ao efeito antrópico.

Além disto, pelo tamanho que a bacia do Alto Iguaçu possui se faz necessário também que os estudos ocorram, primeiramente, dentro de cada sub bacia que a compõe. Sabe-se que dentro de uma sub bacia ocorrem usos, ocupações, transporte de sedimentos, descarga de efluentes e resíduos que podem ser específicos e se revelar de modo distinto das demais sub bacias. Logo, pesquisar a qualidade ambiental do solo de cada sub bacia permitirá uma avaliação precisa, real e efetiva, onde será possível mapear os principais pontos de contaminação e vulnerabilidade ambiental da bacia do Alto Iguaçu, e propor a adoção de medidas capazes de minimizar estes danos.

6 REFERÊNCIAS (GERAL)

ACOSTA, J. A. et al. Enrichment of metals in soils subjected to different land uses in a typical Mediterranean environment (Murcia City, southeast Spain). **Applied Geochemistry**, v. 26, n. 3, p. 405–414, 1 mar. 2011.

AMORIM, M. A. et al. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na várzea do lago grande de curuai, pará, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 1, p. 165–172, mar. 2009.

ARAÚJO, J.; PINTO FILHO, J. Identificação De Fontes Poluidoras De Metais Pesados Nos Solos Da Bacia Hidrográfica Do Rio Apodi-Mossoró - Rn. **Revista Verde**, v. 5, n. 2, p. 80–94, 2010.

ARAÚJO, P. R. M. **Biogeoquímica de metais pesados em solos de manguezal do rio Botafogo-PE, Brasil Recife 2018**. [s.l.] Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2018.

BAI, J. et al. Arsenic and heavy metal pollution in wetland soils from tidal freshwater and salt marshes before and after the flow-sediment regulation regime in the Yellow River Delta, China. **Journal of Hydrology**, v. 450–451, p. 244–253, 2012.

BAI, J. et al. Dynamics of phosphorus fractions in surface soils of different flooding wetlands before and after flow-sediment regulation in the Yellow River Estuary, China. **Journal of Hydrology**, v. 580, p. 124256, 1 jan. 2020.

BANWART, S. A. et al. Soil Functions: Connecting Earth's Critical Zone. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 47, n. 1, p. 333–359, 30 maio 2019.

BARRA, C. M. et al. ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO - UMA REVISÃO. **Química Nova**, v. 23, n. 1, 2000.

BECKETT, P. H. T. The Use of Extractants in Studies on Trace Metals in Soils, Sewage Sludges, and Sludge-Treated Soils. In: [s.l.] Springer, New York, NY, 1989. p. 143–176.

BEESLEY, L. et al. **A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils** *Environmental Pollution*, dez. 2011.

BEYGI, M.; JALALI, M. Assessment of trace elements (Cd, Cu, Ni, Zn) fractionation and bioavailability in vineyard soils from the Hamedan, Iran. **Geoderma**, v. 337, p. 1009–1020, 1 mar. 2019.

BHATTACHARYA, B. D. et al. Distribution of dissolved trace metals in coastal regions of Indian Sundarban mangrove wetland: A multivariate approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 233–243, 2015.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA, nº 420. **Diário Oficial da União nº 249**, v. 2013, p. 81–84, 2009.

BURUAEM, L. M. et al. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 3, p. 479–488, mar. 2012.

CAMARGO, F. A. DE O.; SANTOS, G. DE A.; ZONTA, E. Alterações eletroquímicas em solos inundados. **Ciência Rural**, v. 29, n. 1, p. 171–180, mar. 1999.

CASALI, C. A. et al. Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 32, n. 4, p. 1479–1487, jul. 2008.

CAVIGLIONE, J. H. et al. **Cartas climáticas do Paraná**. Londrina: IAPAR, 2000.

CHIBUIKE, G. U.; OBIORA, S. C. **Heavy metal polluted soils: Effect on plants and bioremediation methods** *Applied and Environmental Soil Science* Hindawi, , 12 ago. 2014. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/aess/2014/752708/>>. Acesso em: 23 jul. 2018

CHOLEVA, T. G. et al. Development of a sequential extraction and speciation procedure for assessing the mobility and fractionation of metal nanoparticles in soils. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114407, 1 ago. 2020.

CORINGA, J. DO E. S. et al. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 46, n. 2, p. 161–174, 1 abr. 2016.

CUONG, D. T.; OBBARD, J. P. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure. **Applied Geochemistry**, v. 21, n. 8, p. 1335–1346, 1 ago. 2006.

DE OLIVEIRA, J. C. et al. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de solos da formação guabirotuba, Curitiba (PR). **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 35, n. 5, p. 1481–1490, out. 2011.

DENG, W. et al. Source apportionment of and potential health risks posed by trace elements in agricultural soils: A case study of the Guanzhong Plain, northwest China. **Chemosphere**, v. 258, p. 127317, 1 nov. 2020.

DO NASCIMENTO, C. W. A. et al. Natural concentrations and reference values of heavy metals in sedimentary soils in the Brazilian Amazon. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 10, p. 606, 24 out. 2018.

DUARTE, A. P. et al. Changes in the forms of lead and manganese in soils by passage through the gut of the tropical endogeic earthworm (*Pontoscolex corethrurus*). **European Journal of Soil Biology**, v. 53, p. 32–39, 2012.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2011.

FERREIRA, E. P. et al. Mineralogy and concentration of potentially toxic elements in soils of the São Francisco sedimentary basin. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 42, 2018.

FONSECA, E. M. et al. Stormwater impact in Guanabara Bay (Rio de Janeiro): Evidences of seasonal variability in the dynamic of the sediment heavy metals. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 130, p. 161–168, 2013.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação da composição química de sedimentos do rio Barigüi na Região metropolitana de Curitiba. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2020–2026, 2008.

GAMBRELL, R. P. Trace and Toxic Metals in Wetlands—A Review. **Journal of Environment Quality**, v. 23, n. 5, p. 883, 1994.

GARNIER, J. et al. Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 88, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 206–209, 1 jan. 2006.

GHIDIN, A. A. et al. Topossequências de latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. II - Relação entre mineralogia da fração argila e propriedades físicas dos solos. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 30, n. 2, p. 307–319, 2006.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 6–7, p. 451–467, 7 jun. 2002.

GOMES, C. S.; MAGALHÃES JUNIOR, A. P. Aparato conceitual sobre áreas úmidas (wetlands) no Brasil: desafios e opiniões de especialistas. **Boletim Goiano de Geografia**, v. 37, n. 3, p. 484–508, 2017.

GOMES, F. H. **Caracterização de solos de manguezais e de restinga no município de Ilhéus-Bahia**. [s.l: s.n.].

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-Traço Em Solos E Sistemas Aquáticos. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 27, n. 3, p. 345–390, 2005.

HADOUR, A.; MAHÉ, G.; MEDDI, M. Climatic and anthropogenic impacts on the decrease of sediment discharge to the Mediterranean coast from the largest river of Maghreb. **International Journal of Sediment Research**, 7 jul. 2020.

HAN, F. X. et al. Effects of land uses on solid-phase distribution of micronutrients in selected vertisols of the Mississippi River Delta. **Geoderma**, v. 142, n. 1–2, p. 96–103, 15 nov. 2007.

HEDGES, J. I. et al. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. **Limnology and Oceanography**, v. 31, n. 4, p. 717–738, 1 jul. 1986.

HUSSON, O. **Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: A transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy** Plant and Soil Springer, , 8 set. 2013.

JUNK, W. J. et al. Definição e Classificação das Áreas Úmidas (AUs) Brasileiras: Base Científica para uma Nova Política de Proteção e Manejo Sustentável. In: **Classificação e Delineamento das Áreas Úmidas Brasileiras e de seus Macrohabitats**. Cuiabá: Ed UFMT, 2014. v. 1p. 165.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 4 th ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.

KNAPIK, H. G. et al. Análise crítica da calibração do modelo de qualidade de água qual2e – estudo de caso da bacia do Alto Iguaçu. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 25–37, 2008.

KNAPIK, H. G. **Reflexões sobre monitoramento, modelagem e calibração na gestão de recursos hídricos: Estudo de caso da qualidade da água da bacia do Alto Iguaçu**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2009.

KRUMMER, L. et al. Extrações sequenciais de Chumbo e Zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 35, n. 4, p. 2005–2018, 2011.

KUCUKSEZGIN, F. et al. Assessment of marine pollution in Izmir Bay: Nutrient, heavy metal and total hydrocarbon concentrations. **Environment International**, v. 32, n. 1, p. 41–51, 1 jan. 2006.

KUMMER, L.; MELO, V. DE F.; BARROS, Y. J. Chumbo e zinco na estrutura de componentes orgânicos e minerais de solos. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 37, n. 2, p. 438–449, 2013.

LADEIRA, A. C. Q. et al. Especificação Química e sua Importância nos Processos de Extração Mineral e de Remediação Ambiental. **Química Nova na escola**, v. 8, n. 8, p. 18–23, 2014.

LEWIS, D. B.; BROWN, J. A.; JIMENEZ, K. L. Effects of flooding and warming on soil organic matter mineralization in *Avicennia germinans* mangrove forests and *Juncus roemerianus* salt marshes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 139, p. 11–19, 20 fev. 2014.

LI, K. et al. Spatial analysis, source identification and risk assessment of heavy metals in a coal mining area in Henan, Central China. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 128, p. 148–154, 2018.

LI, Q. S. et al. Heavy metals in coastal wetland sediments of the Pearl River Estuary, China. **Environmental Pollution**, v. 149, n. 2, p. 158–164, 2007.

LIAO, J. et al. Distribution and migration of heavy metals in soil and crops affected by acid mine drainage: Public health implications in Guangdong Province, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 460–469, 1 fev. 2016.

LIAO, J. et al. Heavy metals in river surface sediments affected with multiple pollution sources, South China: Distribution, enrichment and source apportionment. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 176, p. 9–19, 1 maio 2017.

LIMA, E. S. A. et al. Absorção de bário por plantas de arroz (*Oryza sativa* L.) e mobilidade em solo tratado com baritina sob diferentes condições de potencial redox. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1746–1751, 2012.

LOUREIRO, D. et al. Distribuição dos metais pesados em sedimentos da lagoa Rodrigo de Freitas. **Oecologia Australis**, v. 16, n. 3, p. 353–364, 2012.

MANN, S. S.; RITCHIE, G. S. P. The influence of pH on the forms of cadmium in four West Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 31, n. 3, p. 255–270, 1993.

MARRUGO-NEGRETE, J.; PINEDO-HERNÁNDEZ, J.; DÍEZ, S. Geochemistry of mercury in tropical swamps impacted by gold mining. **Chemosphere**, v. 134, p. 44–51, 1 set. 2015.

MARRUGO-NEGRETE, J.; PINEDO-HERNÁNDEZ, J.; DÍEZ, S. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. **Environmental Research**, v. 154, p. 380–388, 2017.

MELO, V. DE F.; WYPYCH, F. Caulinita e Halosita. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). . **Química e Mineralogia do Solo Parte 1**. eds ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 427–504.

MELO, V. F. et al. Chemical and Mineralogical Properties of Kaolinite-Rich Brazilian Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, n. 4, p. 1324, 2001a.

MELO, V. F. et al. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 1, p. 19–32, mar. 2001b.

MELO, V. F. et al. Relationship between heavy metals and minerals extracted from soil clay by standard and novel acid extraction procedures. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 12, p. 668, 15 dez. 2016.

NASCIMENTO, D. C.; BERBERT, C. P.; RIBEIRO, B. T. Electrochemical attributes of water from Cerrado wetlands (Veredas), Triângulo Mineiro region, Brazil. **Revista Ciencia Agronomica**, v. 49, n. 1, p. 11–21, 2018.

NELSON, M. B. DO A.; CRISTINA, M. B.; LÃ, O. R. Química Dos Metais Pesados No Solo. In: MELO, VANDER FREITAS; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). . **Química e Mineralogia do Solo**. 1ª Edição ed. Viçosa: SBCS, 2009. p. 1380.

NETO, L.; CORADINI, C.; JUNGES, E.; MICHELON, C. Decomposição de resíduos vegetais em ambiente alagado e sequeiro sob diferentes manejos de solo. **Scientia Plena**, v. 13, n. 12, 2017.

OBASI, N. A. et al. Assessment of physico-chemical properties and heavy metals bioavailability in dumpsites along Enugu-port Harcourt Expressways, South-east, Nigeria. **Asian Journal of Applied Sciences**, v. 5, n. 6, p. 342–356, 2012.

PARANÁ, E. DO. **Resolução Conjunta IBAMA/SEMA/IAP nº 005, de 28 de março de 2008**. Curitiba: [s.n.].

PIMENTEL, M. M.; SPIER, C. A.; FERREIRA FILHO, C. F. ESTUDO Sm-Nd DO COMPLEXO MÁFICO-ULTRAMÁFICO BACURI, AMAPÁ: IDADE DA INTRUSÃO, METAMORFISMO E NATUREZA DO MAGMA ORIGINAL. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 32, n. 3, p. 371–376, 2002.

PURVIS, B.; MAO, Y.; ROBINSON, D. Three pillars of sustainability: in search of conceptual origins. **Sustainability Science**, v. 14, n. 3, p. 681–695, 7 maio 2019.

RAIJ, B. VAN et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001.

RAMOS, R. L. [UNIFESP]. **Estudo do comportamento geoquímico do cromo (III) e (VI) no solo**. [s.l.] Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), 7 ago. 2015.

RAVISANKAR, R. et al. Statistical assessment of heavy metal pollution in sediments of east coast of Tamilnadu using Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy (EDXRF). **Applied Radiation and Isotopes**, v. 102, p. 42–47, 2015.

SAIFULLAH et al. Effectiveness of zinc application to minimize cadmium toxicity and accumulation in wheat (*Triticum aestivum* L.). **Environmental Earth Sciences**, v. 71, n. 4, p. 1663–1672, 26 fev. 2014.

SALAMUNI, E.; EBERT, H. D.; HASUI, Y. MORFOTECTÔNICA DA BACIA SEDIMENTAR DE CURITIBA. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 34, n. 4, p. 469–478, 2004.

SARWAR, N. et al. Zinc–cadmium interactions: Impact on wheat physiology and mineral acquisition. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 528–536, dez. 2015.

SCHWERTMANN, U.; MURAD LEHRSTUHL, E.; BODENKUNDE, IR. **EFFECT OF pH ON THE FORMATION OF GOETHITE AND HEMATITE FROM FERRIHYDRITE** *Clays and Clay Minerals*. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://www.clays.org/journal/archive/volume_31/31-4-277.pdf>. Acesso em: 7 fev. 2019.

SHUMAN, L. M. Zinc, manganese, and copper in soil fractions. **Soil Science**, v. 127, n. 1, p. 10–17, 1979.

SIEFERT, C. A. C. **Delimitação de áreas hidrologicamente sensíveis por meio de modelagem de processos e da relação solo-vegetação em ambientes hidromórficos**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

SILVA, D. C. DA;; VAINE, M. E. E. **Atlas geológico do Estado do Paraná**. Curitiba: [s.n.].

SILVA, G. R. DA et al. Eletrochemical changes in Gleysol of the Amazon estuary. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 58, n. 2, p. 152–158, 2015.

SILVA, L. F. M. **Especiação iônica da solução do solo após sucessivas aplicações de lodo de esgoto**. [s.l.: s.n.].

SILVA, M. L. D. S.; VITTI, G. C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1385–1391, 2008.

SILVA, W. DE M. **Metais pesados em solos de manguezais em estuários da bacia Paraíba, nordeste do Brasil**. [s.l.] Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2015.

SOON, Y. K.; BATES, T. E. Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants. **Journal of Soil Science**, v. 33, n. 3, p. 477–488, 1982.

SOUSA, R. O. DE; VAHL, L. C.; OTERO, X. L. QUÍMICA DOS SOLOS ALAGADOS. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). . **Química e Mineralogia do Solo**. 1ª Edição ed. Viçosa: SBCS, 2009. p. 1380.

SOUSA, R. O.; BOHNEN, H.; MEURER, E. J. Composição da solução de um solo alagado conforme a profundidade e o tempo de alagamento, utilizando novo método de coleta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 2, p. 343–348, 2002.

SOUZA, M. M. DE; GASTALDINI, M. DO C. C. Avaliação da qualidade da água em bacias hidrográficas com diferentes impactos antrópicos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 263–274, set. 2014.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. 2^a ed. New York: Oxford University Press, 2008.

STEVENSON, F. J. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method. **Soil Science**, v. 123, n. 1, p. 10–17, 1977.

SUDERHSA. **Sistema de Informações Geográficas para Gestão de Recursos Hídricos do Alto Iguaçu**. Curitiba: [s.n.].

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979.

TIAN, S. et al. Mineral composition and particle size distribution of river sediment and loess in the middle and lower Yellow River. **International Journal of Sediment Research**, 2 ago. 2020.

TINER, R. W. **Wetland Indicators: A Guide to Wetland Formation, Identification, Delineation, Classification, and Mapping**. Second ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2017.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438–462, 15 jan. 2017.

VAN DEN BERG, G. A.; LOCH, J. P. G.; WINKELS, H. J. Effect of fluctuating hydrological conditions on the mobility of heavy metals in soils of a freshwater estuary in the Netherlands. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 102, n. 3–4, p. 377–388, 1998.

VAROL, M. et al. Environmental, ecological and health risks of trace elements, and their sources in soils of Harran Plain, Turkey. **Chemosphere**, v. 245, p. 125592, 1 abr. 2020.

VIDAL-TORRADO, P. et al. Genesis of soils formed from ultramafic serpentinized rocks in southwestern Minas Gerais (Brazil). **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 30, n. 3, p. 523–541, 2006.

WEN, J. et al. Investigating organic matter properties affecting the binding behavior of heavy metals in the rhizosphere of wetlands. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 162, p. 184–191, 30 out. 2018.

YIN, S. et al. Effects of soil moisture on carbon mineralization in floodplain wetlands with different flooding frequencies. **Journal of Hydrology**, v. 574, p. 1074–1084, 1 jul. 2019.

ZHAO, L. et al. Spatial distribution of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Cd) in sediments of a coastal wetlands in eastern Fujian, China. **Journal of Forestry Research**, v. 26, p. 703–710, 2015.